

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-186697

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H05K 3/18
C23C 18/16
C23C 18/31
G02F 1/1343
G03F 7/40

(21)Application number : 09-351521

(71)Applicant : FUJI FILM OLIN KK

(22)Date of filing : 19.12.1997

(72)Inventor : TAKAGI YOSHIHIRO
OSADA SOICHIRO

(54) FORMATION OF METALLIC IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of easily making a fine metallic electronic circuit pattern which can make the pattern image of a highly fine metallic film high in equality of thickness and little in fluctuation of line width at low cost.

SOLUTION: A metallic film is deposited on a substrate by bringing alkaline aqueous solution, which contains water-soluble metallic compounds and reductive compounds and is prepared so that the oxidation potential of the reductive compounds may be +100-700 mv(SCE), into contact with a substrate which has a fine resist pattern being made using the photoresist material at the surface. Then, the resist pattern is exfoliated to form a fine metallic film pattern.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the metal image characterized by to contain water-soluble metallic compounds and a reducibility compound , to exfoliate this resist pattern rather than the reduction potential of water-soluble metallic compounds after the oxidation potential of a reducibility compound make the substrate which have the detailed resist pattern in which the alkaline water solution prepared so that it might be ** (low voltage) be made to form using a photoresist ingredient on a front face contact and carry out the deposition of the metal thin film on this substrate from this water solution , and to form a detailed metal thin film pattern .

[Claim 2] The alkaline water solution which contained water-soluble metallic compounds and a reducibility compound, and was prepared so that the oxidation potential of a reducibility compound might be +100---700mv (S C E) After making the substrate which has the detailed resist pattern made to form using a photoresist ingredient on a front face contact and carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate from this water solution, this resist pattern is exfoliated. The formation approach of the metal image according to claim 1 characterized by forming a detailed metal thin film pattern.

[Claim 3] The formation approach of a metal image according to claim 1 or 2 that oxidation potential of a reducibility compound is characterized by being at least 20 or more mvs ** from the reduction potential of water-soluble metallic compounds.

[Claim 4] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 3 characterized by the ionization tendency of the metallic element which constitutes water-soluble metallic compounds being in back ranking (**) rather than a chromium element.

[Claim 5] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 4 characterized by the metallic element which constitutes water-soluble metallic compounds being at least one sort chosen from silver, copper, nickel, zinc, PARAJUUMU, gold, platinum, molybdenum, a tungsten, titanium, cobalt, and chromium.

[Claim 6] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 5 characterized by carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate by the system the complexing agent whose overall stability constant to water-soluble metallic compounds is at least 103 or more recognizes [a system] equimolar existence at least to water-soluble metallic compounds.

[Claim 7] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 6 which comes out and is characterized by a certain thing of water-soluble metallic compounds being compounds chosen as gold, silver, nickel, chromium, and a copper compound list from those mixture, and carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate by the system at least one sort of complexing agents chosen from the nitrogen-containing organic compound, the ** sulfur organic compound, and the oxygenated organic compound recognize [a system] equimolar existence at least to these water-soluble metallic compounds.

[Claim 8] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 7 characterized by forming a metal thin film pattern on this substrate by applying the detailed resist pattern in which the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducibility compound was made to form using a photoresist ingredient on the substrate which

it has on a front face.

[Claim 9] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 7 characterized by forming a metal thin film pattern on this substrate by immersing the substrate which has the detailed resist pattern made to form using a photoresist ingredient on a front face into the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducibility compound.

[Claim 10] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 9 that a complexing compound is characterized by being at least one sort chosen from each compound group of halide, thiocyanic acid, cyanide, alkanolamine, fatty amine, a ring type amine, amino acid, ammonia, thiourea, and a thiosulfate.

[Claim 11] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 10 characterized by a substrate being a glass substrate, a silicon wafer, or a plastic plate.

[Claim 12] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 11 characterized by a substrate being a plastic plate to which etching processing has been beforehand performed in the acid chromic acid or the acid phosphoric acid water solution.

[Claim 13] claim 1- characterized by being the plastic plate to which processing has been beforehand performed with the water solution of the water-soluble compound of the noble-metals element with which a substrate is chosen from a chlorination tin water solution, silver and gold, palladium, platinum, iridium, and a rhodium — the formation approach of a metal image given in either 12 and 4.

[Claim 14] The positive type photoresist ingredient with which the detailed resist pattern on a substrate consists of mixed stock of novolak resin and a naphthoquinonediazide compound, The chemistry magnification mold photoresist ingredient which consists of acidolysis nature resin from which the photo-oxide generating agent and acid which generate an acid according to an operation of radiation decompose, and solubility changes, The photo-oxide generating agent which generates an acid according to an operation of radiation, the lysis inhibition compound disassembled with an acid, The formation approach of the metal image according to claim 1 to 13 characterized by being formed with the photoresist ingredient chosen from the chemistry magnification mold photoresist ingredient which consists of alkali fusibility resin.

[Claim 15] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 14 characterized by a reducing agent being the compound chosen from either of each compound group of the developing agent for a saccharide and a carbohydrate, aldehydes, or silver halide photosensitive material.

[Claim 16] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 15 characterized by for water-soluble metallic compounds being a gold compound, a silver compound, or a copper compound, and being the compound with which the reducing agent was chosen from the saccharide and the carbohydrate, and pH of the water solution containing them being 12 or more.

[Claim 17] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 16 characterized by for water-soluble metallic compounds being a gold compound, a silver compound, or a copper compound, and for a reducing agent being a developing agent for silver halide sensitive material, and pH of the alkaline water solution containing them being seven or more.

[Claim 18] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 17 that the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by including a surfactant further.

[Claim 19] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 18 that the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by including a water soluble polymer compound.

[Claim 20] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 19 that temperature of the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by being 90-degreeC from a room temperature.

[Claim 21] The micro electrical circuit characterized by being produced by the formation approach of a metal image according to claim 1 to 20.

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,11-186697,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of the metal image characterized by to contain water-soluble metallic compounds and a reducibility compound , to exfoliate this resist pattern rather than the reduction potential of water-soluble metallic compounds after the oxidation potential of a reducibility compound make the substrate which have the detailed resist pattern in which the alkaline water solution prepared so that it might be ** (low voltage) be made to form using a photoresist ingredient on a front face contact and carry out the deposition of the metal thin film on this substrate from this water solution , and to form a detailed metal thin film pattern .

[Claim 2] The alkaline water solution which contained water-soluble metallic compounds and a reducibility compound, and was prepared so that the oxidation potential of a reducibility compound might be +100—700mv (S C E) After making the substrate which has the detailed resist pattern made to form using a photoresist ingredient on a front face contact and carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate from this water solution, this resist pattern is exfoliated. The formation approach of the metal image according to claim 1 characterized by forming a detailed metal thin film pattern.

[Claim 3] The formation approach of a metal image according to claim 1 or 2 that oxidation potential of a reducibility compound is characterized by being at least 20 or more mvs ** from the reduction potential of water-soluble metallic compounds.

[Claim 4] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 3 characterized by the ionization tendency of the metallic element which constitutes water-soluble metallic compounds being in back ranking (**) rather than a chromium element.

[Claim 5] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 4 characterized by the metallic element which constitutes water-soluble metallic compounds being at least one sort chosen from silver, copper, nickel, zinc, PARAJUUMU, gold, platinum, molybdenum, a tungsten, titanium, cobalt, and chromium.

[Claim 6] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 5 characterized by carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate by the system the complexing agent whose overall stability constant to water-soluble metallic compounds is at least 10³ or more recognizes [a system] equimolar existence at least to water-soluble metallic compounds.

[Claim 7] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 6 which comes out and is characterized by a certain thing of water-soluble metallic compounds being compounds chosen as gold, silver, nickel, chromium, and a copper compound list from those mixture, and carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate by the system at least one sort of complexing agents chosen from the nitrogen-containing organic compound, the ** sulfur organic compound, and the oxygenated organic compound recognize [a system] equimolar existence at least to these water-soluble metallic compounds.

[Claim 8] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 7 characterized by forming a metal thin film pattern on this substrate by applying the detailed resist pattern in which the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducibility compound was made to form using a photoresist ingredient on the substrate which

it has on a front face.

[Claim 9] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 7 characterized by forming a metal thin film pattern on this substrate by immersing the substrate which has the detailed resist pattern made to form using a photoresist ingredient on a front face into the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducibility compound.

[Claim 10] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 9 that a complexing compound is characterized by being at least one sort chosen from each compound group of halide, thiocyanic acid, cyanide, alkanolamine, fatty amine, a ring type amine, amino acid, ammonia, thiourea, and a thiosulfate.

[Claim 11] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 10 characterized by a substrate being a glass substrate, a silicon wafer, or a plastic plate.

[Claim 12] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 11 characterized by a substrate being a plastic plate to which etching processing has been beforehand performed in the acid chromic acid or the acid phosphoric acid water solution.

[Claim 13] claim 1- characterized by being the plastic plate to which processing has been beforehand performed with the water solution of the water-soluble compound of the noble-metals element with which a substrate is chosen from a chlorination tin water solution, silver and gold, palladium, platinum, iridium, and a rhodium — the formation approach of a metal image given in either 12 and 4.

[Claim 14] The positive type photoresist ingredient with which the detailed resist pattern on a substrate consists of mixed stock of novolak resin and a naphthoquinonediazide compound, The chemistry magnification mold photoresist ingredient which consists of acidolysis nature resin from which the photo-oxide generating agent and acid which generate an acid according to an operation of radiation decompose, and solubility changes, The photo-oxide generating agent which generates an acid according to an operation of radiation, the lysis inhibition compound disassembled with an acid, The formation approach of the metal image according to claim 1 to 13 characterized by being formed with the photoresist ingredient chosen from the chemistry magnification mold photoresist ingredient which consists of alkali fusibility resin.

[Claim 15] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 14 characterized by a reducing agent being the compound chosen from either of each compound group of the developing agent for a saccharide and a carbohydrate, aldehydes, or silver halide photosensitive material.

[Claim 16] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 15 characterized by for water-soluble metallic compounds being a gold compound, a silver compound, or a copper compound, and being the compound with which the reducing agent was chosen from the saccharide and the carbohydrate, and pH of the water solution containing them being 12 or more.

[Claim 17] The formation approach of the metal image according to claim 1 to 16 characterized by for water-soluble metallic compounds being a gold compound, a silver compound, or a copper compound, and for a reducing agent being a developing agent for silver halide sensitive material, and pH of the alkaline water solution containing them being seven or more.

[Claim 18] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 17 that the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by including a surfactant further.

[Claim 19] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 18 that the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by including a water soluble polymer compound.

[Claim 20] The formation approach of a metal image according to claim 1 to 19 that temperature of the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by being 90-degreeC from a room temperature.

[Claim 21] The micro electrical circuit characterized by being produced by the formation approach of a metal image according to claim 1 to 20.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the creation approach of the detailed metal pattern represented with metal wiring of flat image display devices, such as a circuit of a printed-circuit board and a semi-conductor, liquid crystal, and a plasma display, in the electronic industry field. It is related with the highly precise metal image formation approach which can reproduce faithfully the still more detailed resist pattern of the high resolving power in high sensitivity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The circuit of a detailed metal pattern is used for the electric wiring to the electrical circuit of a printed-circuit board and a semi-conductor, and the picture element of various electronic image display etc. in the electronic industry field in recent years. The inclination of enlargement is progressing, for example, a display unit fits the electrical circuits for a large-sized display like a plasma display, although it is large-sized, it is detailed and immediate development and amelioration of the metal electrical circuit of high density of the pattern production approach are demanded.

[0003] About the formation approach of the circuit of a detailed metal pattern, means, such as application of the printing technique, and vacuum evaporation, sputtering, are used. Although print processes are simple approaches so that it may be represented by the example which prints Ag paste in the shape of a pattern, they have the weak spot where it is insufficient that it will be easy to disconnect if there is a limitation in detailed-ization of the pattern and a line becomes thin etc. as for dimensional accuracy. Moreover, it is weak spots that equipment is expensive although vacuum deposition and the sputtering method are an approach of making a substrate front face carrying out the deposition of the metal by the gaseous phase, and making the pattern of a metallic circuit forming in it after forming a detailed pattern with a photoresist, a dry film, etc., and that it is difficult to control so that metal self-possessed thickness will become homogeneity, if it becomes a large area substrate.

[0004] thus, there was no metal pattern generation method which it can be restricted to a small pattern, and can come out and keep, and the precision of a pattern circuit can be high at either of the expensive approaches, can be enlarged, and can meet three requests of being cheap, by the existing approach even if the approach by which only a pattern with it is obtained, or precision is good although it is cheap. [to a defect] [much / the precision of patterning is bad and]

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the trouble of the metal circuit pattern production approach by the aforementioned print processes, or vacuum evaporation and the sputtering method, its homogeneity of the thickness of a metal thin film is high, and fluctuation of line breadth is also offering the approach of producing the detailed metal electronic-circuitry pattern which can be cheap and can produce the pattern image of a detailed metal thin film simply to little altitude.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person thought that producing the metal thin

line which constitutes metal wiring, the spontaneous precipitation, i.e., the electroless deposition, from the spontaneous reduction deposit from the solution system by liquid and the liquid reaction, or ** and the liquid system of reaction, led to cheap and highly precise pattern manufacture, and resulted examination in this invention in piles wholeheartedly. That is, this invention consists of the next configuration.

[0007] 1. Formation approach of metal image characterize by to contain water-soluble metallic compounds and reducibility compound, to exfoliate this resist pattern rather than reduction potential of water-soluble metallic compounds after oxidation potential of reducibility compound make substrate which have detailed resist pattern in which alkaline water solution prepared so that it might be ** (low voltage) be made to form using photoresist ingredient on front face contact and carry out deposition of metal thin film on this substrate from this water solution, and to form detailed metal thin film pattern.

[0008] 2. Alkaline Water Solution Which Contained Water-soluble Metallic Compounds and Reducibility Compound, and was Prepared so that Oxidation Potential of Reducibility Compound Might be +100—700Mv (S C E) After making the substrate which has the detailed resist pattern made to form using a photoresist ingredient on a front face contact and carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate from this water solution, this resist pattern is exfoliated. The formation approach of a metal image given in the above 1 characterized by forming a detailed metal thin film pattern.

[0009] 3. The above 1 whose oxidation potential of reducibility compound is characterized by being at least 20 or more mvs ** from reduction potential of water-soluble metallic compounds, or formation approach of metal image given in 2.

[0010] 4. Formation approach of metal image given in either of the above 1-3 characterized by ionization tendency of metallic element which constitutes water-soluble metallic compounds being in back ranking (**) rather than chromium element.

[0011] 5. Formation approach of metal image given in either of the above 1-4 characterized by metallic element which constitutes water-soluble metallic compounds being at least one sort chosen from silver, copper, nickel, zinc, PARAJUUMU, gold, platinum, molybdenum, tungsten, titanium, cobalt, and chromium.

[0012] 6. The overall stability constant to water-soluble metallic compounds is at least 103. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-5 characterized by carrying out the deposition of the metal thin film on this substrate by the system the complexing agent which it is above recognizes [a system] equimolar existence at least to water-soluble metallic compounds.

[0013] 7. formation approach of metal image given in either of the above 1-6 which carry out deposition of metal thin film on this substrate by system at least one sort of complexing agents which water-soluble metallic compounds be compounds choose as gold, silver, nickel, chromium, and copper compound list from those mixture, and be chose from nitrogen-containing organic compound, ** sulfur organic compound, and oxygenated organic compound recognize [a system] equimolar existence at least to these water-soluble metallic compounds and which come out and be characterize by a certain thing.

[0014] 8. Formation approach of metal image given in either of the above 1-7 characterized by forming metal thin film pattern on this substrate by applying detailed resist pattern in which alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and reducibility compound was made to form using photoresist ingredient on substrate which it has on front face.

[0015] 9. Formation approach of metal image given in either of the above 1-7 characterized by forming metal thin film pattern on this substrate by immersing substrate which has detailed resist pattern made to form using photoresist ingredient on front face into alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and reducibility compound.

[0016] 10. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-9 characterized by a complexing compound being at least one sort chosen from each compound group of halide, thiocyanic acid, cyanide, alkanolamine, fatty amine, a ring type amine, amino acid, ammonia, thiourea, and a thiosulfate.

[0017] 11. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-10 characterized by a substrate being a glass substrate, a silicon wafer, or a plastic plate.

[0018] 12. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-11 characterized by a substrate being a plastic plate to which etching processing has been beforehand performed in the acid chromic acid or the acid phosphoric acid water solution.

[0019] 13. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-12 characterized by being the plastic plate to which processing has been beforehand performed with the water solution of the water-soluble compound of the noble-metals element with which a substrate is chosen from a chlorination tin water solution, silver and gold, palladium, platinum, iridium, and a rhodium.

[0020] 14. Positive Type Photoresist Ingredient with which Detailed Resist Pattern on Substrate Consists of Mixed Stock of Novolak Resin and Naphthoquinonediazide Compound, The chemistry magnification mold photoresist ingredient which consists of acidolysis nature resin from which the photo-oxide generating agent and acid which generate an acid according to an operation of radiation decompose, and solubility changes, The photo-oxide generating agent which generates an acid according to an operation of radiation, the lysis inhibition compound disassembled with an acid, The formation approach of a metal image given in either of the above 1-13 characterized by being formed with the photoresist ingredient chosen from the chemistry magnification mold photoresist ingredient which consists of alkali fusibility resin.

[0021] 15. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-14 characterized by a reducing agent being the compound chosen from either of each compound group of the developing agent for a saccharide and a carbohydrate, aldehydes, or silver halide photosensitive material.

[0022] 16. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-15 characterized by for water-soluble metallic compounds being a gold compound, a silver compound, or a copper compound, and being the compound with which the reducing agent was chosen from the saccharide and the carbohydrate, and pH of the water solution containing them being 12 or more.

[0023] 17. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-16 characterized by for water-soluble metallic compounds being a gold compound, a silver compound, or a copper compound, and for a reducing agent being a developing agent for silver halide sensitive material, and pH of the alkaline water solution containing them being seven or more.

[0024] 18. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-17 to which the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by including a surfactant further.

[0025] 19. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-18 to which the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by including a water soluble polymer compound.

[0026] 20. The formation approach of a metal image given in either of the above 1-19 to which temperature of the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent is characterized by being 90-degreeC from a room temperature.

[0027] 21. The micro electrical circuit characterized by being produced by the formation approach of the metal image a publication by either of the above 1-20.

[0028]

[Embodiment of the Invention] If the technical thought of this invention is described directly, the resist of a circuit pattern will be produced by the photoresist etc., and it is based on the idea of making a metal pattern faithful to a resist pattern form in the part which is not covered by the resist unnecessarily [equipment with complicated making a metal precipitate automatically], and cheaply from a water solution. Spontaneous precipitation of the metal from the liquid and the liquid system represented with ** and the liquid system by which a metal precipitation means is represented with electroless deposition, or silver mirror reaction is chosen. That is, the oxidation reduction process of a natural metal ion in which

free energy is emitted under easily realizable 90-degree about C conditions is chosen from a room temperature. It became clear that metaled precipitation advanced reasonable and it led to highly precise-ization of a metallic circuit pattern by this.

[0029] If the water-soluble metallic compounds which give below detail of this invention which embodied such technical thought and which are set as the object of this invention are the metals which can be used as a metal pattern, any are sufficient as them. That is, since the conditions made to precipitate the metal to wish to have can be adjusted by selection of a reducing agent and pH so that it may state later, if it is the compound of the metal which is practical as a conductive circuit, either is set as the object of this invention. The basic condition in which a metal pattern is made to form by the approach of this invention first is explained.

[0030] The conditions in which a metal pattern is formed of the above-mentioned natural precipitation are that are a water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent, and the oxidation potential of a reducing agent is ** (low voltage) from the reduction potential of water-soluble metallic compounds. The oxidation potential or reduction potential in this case is called for in the oxidation and the reduction direction of water-soluble metallic compounds and a reducing agent with cyclic voltammetry from the oxidation wave or reduction wave when carrying out a repetitive scan. Oxidation potential is the potential equivalent to the maximum current of an oxidation wave, and reduction potential is the potential corresponding to the maximum current of a reduction wave. The measuring method of cyclic voltammetry, the oxidation potential using it, and reduction potential is described at publication and the "new edition electrochemistry measuring method" 1988 publication for electrochemistry associations in an electrochemistry method and suitable series [of this field], for example, Tetsuya Osaka, Koyama **, and Takeo Osaka collaboration "basic manual (3rd edition)" Kodansha 1990.

[0031] If the oxidation potential of a reducing agent is lower than the reduction potential of metallic compounds, precipitation of the shape of a metaled pattern will take place, but in order to make a pattern form at a desirable rate practical, it is good to select a reducing agent or to adjust conditions, such as pH, on it, as there are 20 or more mvs of differences of oxidation potential and reduction potential. If the difference of both the potentials of oxidation and reduction becomes large, metal precipitation will arise also in the non-image section (that is, non-pattern section), or the water solution itself will deteriorate promptly. Therefore, the usable range is 1.5v from 0, and is 20mv(s)-1.0v preferably. It is 20-500mv more preferably.

[0032] Next, it is attached to a metallic oxide applicable to this invention, and explains. Since it is comparatively easy to select a reducing agent from many reducibility compounds or to prepare the oxidation potential after selecting, it is possible to use the metallic compounds of the metal of suitable arbitration for selection of metallic compounds in the light of the practical use purpose of a metal pattern which was described above. There is practical use value, and a metal convenient as a candidate for application of this invention has little electric resistance, it is the stable metal which is hard to corrode, therefore the metallic element which constitutes water-soluble metallic compounds preferably applicable to this invention is [the ionization tendency is lower than a chromium element, that is,] **. They are chromium, cobalt, nickel, tin, titanium, lead, iron (III), copper, molybdenum, a tungsten, a rhodium, iridium, palladium, mercury, silver, platinum, and gold at these metallic elements.

[0033] Especially the metallic elements that constitute desirable metallic compounds are silver, copper, nickel, lead, PARAJUUMU, gold, platinum, a tungsten, titanium, cobalt, and chromium also in it, and the gold, silver, and copper which fulfill all practical need properties, such as tough nature at the time of forming the lowness of electric resistance, the stability over oxidation, and a detailed metallic circuit and flexibility, are more desirable.

[0034] Next, the reducing agent combined with water-soluble metallic compounds is explained. said -- having carried out -- as -- a reducing agent -- conditions -- being concerned -- a water solution -- a system -- it can set -- combining -- having -- metallic compounds -- reduction potential -- a reducing agent -- oxidation potential -- ** -- it is -- things -- it is -- - although -- as a matter of fact -- the time --like -- semantics -- the maximum potential

of the oxidation wave of a reducibility compound is [of metallic compounds] a negative side (** side) from the maximum potential of a reduction wave — it is . As for the reduction potential of metallic compounds, it is better than the oxidation potential of a reducibility compound more preferably that it is at least 20 or more mvs **.

[0035] It takes into consideration and depends for a precipitation rate etc., and a reducibility compound [as / whose maximum potential of an oxidation wave is +100—700mv (S C E)] is desirable as a practical standard. Since the hydrogen ion (or hydroxide ion) is participating in many oxidation / reduction reactions, the maximum potential of the oxidation wave in the cyclic voltammetry of a reducibility compound changes greatly with pH. Therefore, if the conditions and the suitable precipitation rate of pH which can precipitate by accommodation can be chosen and the range is the gold, the silver, or the copper compound which metallic compounds described above, the suitable maximum oxidation potential of a reducing agent is +100—700mv (S C E) in the system of the water solution. The desirable reducing agent which goes into this potential range by the system of an alkaline water solution is explained further below at a detail.

[0036] The example of a reducing agent is given.

(1) Carbohydrates including the starch of the form in which a saccharide and a carbohydrate saccharide, and it carried out the polymerization are the suitable reducing agents for this invention. Although the reducibility is originally considered to be age, in an alkaline environment, the reducibility fully returns a noble-metals salt and a heavy-metal salt. and — since it can be made to exist in high concentration and a reduction reaction advances to homogeneity — a detailed pattern — precision — good — formation ***** — things are possible. The following are mentioned as a desirable concrete compound. They are dextrans more preferably.

[0037] The concrete instantiation compound of the monosaccharide of this invention is shown below. The following are mentioned as monosaccharide. Namely, a glyceraldehyde, dihydroxyacetone (a dimer is included), An erythrose, a threose, RIPOSU, arabinose, a xylose, Lixose, xylulose, a ribulose, deoxy-D-RIPOSU, Allose, altrose, a glucose, a mannose, growth, idose, A galactose, a talose, a quinovose, the digitalose, a digitoxose, A cymarose, a sorbose, a tagatose, fucose, 2-deoxy-D-glucose, An aconite tuber course, a fructose, rhamnose, D-glucosamine, D-galactosamine, D-mannosamine, D-glycero-D-GARAKUTO heptose, D-glycero-D/L mannoheptose, D-glycero-D-grotesque heptose, and D-glycero-D- the id — heptose, D-glycero-L-GURUKO heptose, D-glycero-L-taro heptose, an altro heptulose, and the mannoheptulose — An altro-3-heptulose, glucuronic acid, N-acetyl-D-glucosamine, a glycerol, TOREITTO, ERITO let, arabite, adonitol, xylitol, sorbitol, mannite, idit, talitol, dulcite, AROZURUSHITTO, etc.

[0038] A xylose, a glucose, a mannose, a galactose, a sorbose, D-glycero-D/L mannoheptose, a glycerol, sorbitol, mannite, etc. are preferably used among these instantiation compounds.

[0039] The concrete instantiation compound of the polysaccharide of this invention is shown below. A maltose, cel biose, trehalose, a gentiobiose, isomaltose, a lactose, a raffinose, gentianose, a stachyose, a xylan, araban, glycogen, a dextran, an inulin, levan, galactan, agarose, an amylose, a sucrose, AGAROPIOSU, alpha-dextrin, beta-dextrin, gamma-dextrin, delta-dextrin, epsilon-dextrin, soluble starch, thin laver starch, etc. Moreover, as a derivative of polysaccharide, **, such as methyl cellulose, a dimethyl cellulose, a trimethyl cellulose, ethyl cellulose, a diethyl cellulose, a triethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, carboxy ethyl cellulose, an aminoethyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl methyl cellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose, hydroxypropyl-methylcellulose acetate succinate, and carboxymethyl hydroxyethyl cellulose, can be used.

[0040] What is preferably used in these instantiation compound A maltose, a lactose, a dextran, an inulin, an amylose, a sucrose, alpha-dextrin, beta-dextrin, gamma-dextrin, soluble starch, Methyl cellulose, ethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, Carboxy ethyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl methyl cellulose, **, such as hydroxypropylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose, hydroxypropyl-methylcellulose acetate succinate, and carboxymethyl hydroxyethyl cellulose, can be used.

[0041] Setting to this invention, the addition of these saccharides is 0.1 – 30 % of the weight. It is 0.5 – 15 % of the weight preferably, and it is desirable that it is more abundant than metallic compounds to stoichiometric. To metallic compounds, although it is convenient that it is 1.01–3Eq preferably 1.0–10Eq, the optimal range changes with existence of metallic compounds and a complexing agent etc.

[0042] The saccharide exists naturally widely and can obtain a commercial item easily. Moreover, it is easily compoundable by performing reduction, oxidation, or dehydration also about various derivatives.

[0043] When using a saccharide as a reducing agent, as for pH of a water solution, eight or more are desirable, and it is [ten or more] especially more preferably desirable that it is 12 or more. 10% is sufficient as the concentration of the field (14 or more [i.e.,]) in which the upper limit does not have semantics with a substantial pH value, or hydroxylation alkali.

[0044] (2) An aldehyde can also be used as a reducing agent used for this invention so that it may think from the example of aldehydes Fehling's solution. The aldehyde compound which can be used as a reducing agent of this invention Specifically Formaldehyde, an acetaldehyde, propionaldehyde, Aliphatic series saturation aldehydes, such as a butyraldehyde, glyoxal, Aliphatic series dialdehydes, such as succindialdehyde, an acrolein, a crotonaldehyde, Partial saturation aldehydes, such as a PUROI all aldehyde, a benzaldehyde, Others [aldehydes /, such as aromatic aldehyde, such as a salicylaldehyde and a naphth aldehyde, and a furfural, / heterocycle type], The deoxy sugar of oligosaccharide, such as monosaccharides, such as a cane sugar which has an aldehyde group and a ketone group, and a glucose, fruit sugars, and an oligosaccharide, and a ***** substitution product, methyl sugar, thiosugar, aminosugar, etc. are desirable.

[0045] 0.02–5.0 mols per 1l. of water solutions of desirable concentration of an aldehyde compound are 0.1–2.0 mols preferably. moreover, the bottom of the condition of alkalinity also when using aldehydes as a reducing agent — desirable — pH 7–14 — 9–12 are preferably good.

[0046] (3) A developing agent and the hydroquinone known as a developing agent for photographs in addition to this, Hydroquinone, such as monochloro hydroquinone, and catechols Catechols, such as a catechol and a pyrocatechol, para aminophenol, Para aminophenol, such as N-methyl-para aminophenol P-phenylene diamines, such as p-phenylene diamine, 2-methyl-p-phenylene diamine, and diethyl-p-phenylene diamine 3-pyrazolidone, such as o-phenylenediamine and 1-phenyl-3-pyrazolidone 3-amino pyrazoles, 4-amino-pyrazolones, and 5-amino uracils 4, 5-dihydroxy-6-aminopyridine, an ascorbic acid, erythorbic acid, Reductones, o-, or p-sulfonamide naphthols, such as a reductone acid, o- or p-sulfonamide phenols, 2, 4-disulfon amide phenols, Resorcinols, such as resorcinol and diamino resorcinol, 2, and 4-disulfon amide naphthols o- or p-acylamino phenols, and 2-sulfonamide in DANON 4-sulfonamide-5-pyrazolones and 3-sulfonamide Indore There are hydrazines, such as sulfonamide pyrazolo benzimidazole, sulfonamide pyrazolo bends triazoles, sulfonamide ketones, an aryl hydrazine, phenylhydrazine, and a hydrazobenzene. Reductones of an oxidant carry out a bad influence and are especially desirable. Especially desirable reductones are an ascorbic acid, erythorbic acid, a GURUKO reductone, and a reductone acid. 0.005–1.0 mols per 1l. of water solutions of desirable concentration of a developing agent are 0.05–0.5 mols preferably. moreover, the bottom of the condition of alkalinity also when using developing agents as a reducing agent — desirable — pH 7–14 — 9–12 are preferably good.

[0047] Next, the complexing compound preferably used for this invention is explained. By the system of an alkaline water solution, since reduction precipitation of metallic compounds often competes with the formation reaction of a metal hydroxide, a water solution becomes unstable in many cases. Therefore, in this invention, it is appropriate to make the complexing agent to the metal ion exist in the alkaline solution of water-soluble metallic compounds, and to increase the stability of metallic compounds. For such a complexing agent, the overall stability constant to a metal ion is at least 10³. It is desirable that it is above and the system the complexing agent recognizes [a system] equimolar existence at least to water-soluble metallic compounds is chosen. The desirable complexing agent which fulfills such conditions to

metallic compounds especially gold, water-soluble silver, and a water-soluble copper compound is chosen from a nitrogen-containing organic compound, a ** sulfur organic compound, and an oxygenated organic compound. Especially the suitable complexing agent is chosen from each compound group of halide, thiocyanic acid, cyanide, alkanolamine, fatty amine, a ring type amine, amino acid, ammonia, thiourea, and a thiosulfate. Although the example is shown below, the complexing agent applied to this invention is not limited to these.

[0048] A chlorine ion, bromine ion, iodine ion, cyanide ion, thiocyanate ion, sulfite ion, thiosulfuric-acid ion, thiourea, and the 1st class amine (a straight chain or the branched dodecyl amine —) of aliphatic series annular amines (a pyridine —), such as hexylamine, a nonyl amine, and a pentadecyl amine An imidazole, 2-methylimidazole, triazole, thiadiazole, Picoline, a piperazine, a pyrrole, a piperidine, pyrazine, a pyrimidine, alkanolamines (diethanolamine —), such as pyridazine, an iso thiazole, a quinoline, and an isoquinoline polyamine (triethylenetetramine —), such as monoethanolamine, isopropanolamine, and the Tori-isopropanolamine Amino acid (an alanine, an arginine, a histidine, a cysteine, a methionine, glutamine, etc.), such as pentaethylenehexamine, diethylenetriamine, and ethylenediamine, thiols (thioglycol etc.), thiosemicarbazide, and thiouracil are mentioned. It is related with the complexing nature compound to complex ion, and is T.H.James. It is indicated by 8-11 pages of work "The theory of photographic processes 4th ed. (McMillan shrine)."

[0049] Especially desirable things are the base itself [each], such as the alkali-metal salt of each ion, such as a chlorine ion, bromine ion, cyanide ion, thiocyanate ion, and thiosulfuric-acid ion, an alkaline earth metal salt, ammonium salt, thiourea, ammonia, an imidazole, 2-methyl imidazole, and ethylenediamine, or a chloride, a sulfate, a hydrochloride, etc. in the complexing agent of the above-mentioned metal ion.

[0050] The buffer for pH for maintaining the pH to stability if needed [alkali chemicals and if needed] for being referred to as suitable pH is added by the alkali water solution called the water solution of water-soluble metallic compounds, the alkali water solution of a reducing agent, or the processing liquid for metal precipitation of a presentation that both mixed. As alkali chemicals or a buffer, an alkali-metal hydroxide, an alkaline-earth-metal hydroxide, a carbonate, phosphate, a borate, tetraborate, a hydroxybenzoic-acid salt, a glycyl salt, a N,N-dimethylglycine salt, a leucine salt, a norleucine salt, a guanine salt, a 3, 4-dihydroxyphenylalanine salt, an alanine salt, an aminobutyric acid salt, the 2-amino-2-methyl-1, 3-propanediol salt, a valine salt, a proline salt, a tris hydroxy aminomethane salt, a lysine salt, etc. can be used. Especially a carbonate, phosphate, tetraborate, and a hydroxybenzoic-acid salt are excellent in the buffer capacity in a with a pH of 9.0 or more high pH field.

[0051] As an example of these alkali chemicals and a buffer A potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, Tetramethylammonium hydroxide, a sodium carbonate, potassium carbonate, Sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, phosphoric-acid 3 sodium, phosphoric-acid 3 potassium, Phosphoric-acid disodium, phosphoric-acid 2 potassium, the sodium borate, a boric-acid potassium, Sodium tetraborate (borax), a tetraboric-acid potassium, o-hydroxybenzoic acid sodium (sodium salicylate), An o-hydroxybenzoic acid potassium, 5-sulfo-2-hydroxybenzoic-acid sodium (5-sulfosalicylic acid sodium), a 5-sulfo-2-hydroxybenzoic-acid potassium (5-sulfosalicylic acid potassium), etc. can be mentioned. However, this invention is not limited to these compounds. the case where the amount of alkali chemicals and a buffer is being used together — totaling — 0.02-5.0 mols/l. — especially — It is made to contain so that it may be 0.1 mols/l. - 2.0 mols/l.

[0052] Including water-soluble metallic compounds and a reducing agent, in the alkaline water solution which also contains the complexing agent to a metal still more preferably, in order for metal precipitation to raise further homogeneity and the precision of a metal pattern formed by advancing smoothly, a surfactant can be added. Although which surfactant of the Nonion system and an anion system (all include both sexes), or a cation system is sufficient as it as long as surfactants reduce the contact angle of a water solution and a substrate ingredient, its surfactant of the Nonion system and an anion system is especially desirable. The desirable surface active agent of the Nonion system The polyoxyethylene lauryl ether,

Polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as polyoxyethylene octyl phenyl ether and the polyoxyethylene nonylphenyl ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers The compound polyoxyalkylene alkyl ether in which the aliphatic series radical of carbon numbers 5-24 furthermore carried out ether linkage to the hydroxyl of the terminal of a polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer The compound polyoxyalkylene alkyl aryl ether in which the alkylation aryl group similarly carried out ether linkage, Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, is mentioned.

[0053] In an anion system surfactant Alkyl sulfonic acids and aryl sulfonic acids Aliphatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid, and alkyl naphthalene sulfonic acids The thing of a naphthalene sulfonic acid or an alkyl naphthalene sulfonic acid, and the condensation mold of formaldehyde, The aliphatic carboxylic acid of carbon numbers 9-26, and the aliphatic series sulfonic acids of carbon numbers 9-26 Alkylbenzene sulfonic acid, a lauroyl polyoxyethylene sulfuric acid, Polyoxyethylene content sulfuric acids, such as a stearyl polyoxyethylene sulfuric acid, a cetyl oxy-polyoxyethylene sulfonic acid, and OREI roil polyoxyethylene phosphonic acid, and polyoxyethylene content phosphoric acid are mentioned. 0.1-10g of additions of these surfactants is usually 0.5-5g preferably per 1l. of water-soluble alkalinity water solutions. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0054] In order to maintain so that homogeneity distribution may be carried out and the suspension metal sludge which also contained the complexing agent to a metal in the alkaline water solution of this invention upwards still as more preferably as water-soluble metallic compounds and a reducing agent, and carried out spontaneous reduction in liquid may not be made big and rough, a water soluble polymer can be added. A water soluble polymer compound melts into a water solution, has a certain amount of increment in viscosity, and has a protective colloid operation, and if it is a high molecular compound which does not have the substituent of the oxidizing quality which moreover influences oxidation and the reducibility of a water solution, or reducibility, it can usually be used for it. An addition from which coefficient of viscosity serves as 0.1 - 20cp preferably 0.05 to 50 cp (cp is a centipoise) about viscosity is desirable. Although a substrate with a resist pattern is contacted in the alkaline water solution containing water-soluble metallic compounds and a reducing agent and the manufacture approach of a metal pattern is mentioned later, in the case of the method which is immersed in an alkali water solution and performs a substrate, the water solution of comparatively low coefficient of viscosity, for example, the water solution of 5 or less cp, is sufficient, and, in the case of the method which applies an alkaline water solution on a substrate with a resist pattern, it is good to give the coefficient of viscosity of 1 or more cp. In order to ask for coefficient of viscosity, i.e., viscosity, it can be used from a falling ball viscometer, a rotational viscometer, an Ostwald viscometer, and the general-purpose viscometer of the arbitration of these either and these principles, being able to choose the suitable thing of measuring range. Especially the above-mentioned viscosity is the measured value of 25-degreeC, unless it refuses.

[0055] A desirable water soluble polymer compound is gelatin, polyvinyl alcohol, its partial saponification polymer, a polyvinyl pyrrolidone, its partial saponification polymer, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, those water-soluble ester, etc. Polystyrene sulfonate etc. Or the copolymerization object obtained from an acrylic acid, methacrylic acids, those water-soluble ester, styrene, acrylonitrile, etc. Furthermore, water-soluble cellulotics, such as methyl cellulose, ethyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, carboxy ethyl cellulose, methoxy ethyl cellulose, and methoxy ethyl cellulose. The addition of these water soluble polymer compounds is suitably chosen so that it may become

the above-mentioned viscosity. In many cases, they are usually 1-20g per 1l. of alkaline water solutions. You may add independently and these high molecular compounds can also be added in some combination.

[0056] Next, it adds about the approach of forming a metal pattern. The substrate with which you could apply on the substrate which has the detailed resist pattern in which the alkaline water solution (it may be called the processing liquid for metal precipitation) containing the water-soluble above mentioned metallic compounds and a reducing agent was made to form using a photoresist ingredient on a front face, or the detailed resist pattern of a photoresist ingredient was given may be immersed into an alkaline water solution. Moreover, without mixing the alkaline water solution containing the water solution containing water-soluble metallic compounds, and a reducing agent, multistory spreading is carried out separately, it is mixed on a substrate, and you may make it precipitation take place, when applying. When the reducibility of the processing liquid for metal precipitation is especially strong and the life of processing liquid is short, such the multistory method of application is convenient.

Temperature at the time of making a metal precipitate in the shape of a pattern is performed at the temperature for which each oxidation / reduction system of the range of 90-degreeC was suitable from the room temperature. Moreover, according to it, suitable time amount is chosen also for the processing time. Usually, a reaction condition to which formation is performed by the metal pattern within 10 minutes in several seconds or more is chosen. It is shown that that the processing time is too short has the too strong activity of metal precipitation liquid, in such a case, a metal precipitates also at a non-pattern part, or a metal particle deposits in metal precipitation liquid. Moreover, it is unproductive that precipitation time amount is too long. The activity of metal precipitation liquid can adjust a precipitation rate by adjusting each concentration of water-soluble metallic compounds, a complexing compound, and a reducing agent, and pH of a solution. The pattern of a resist is exfoliated with exfoliation liquid after formation of a metal pattern, and a detailed metal thin film pattern is completed.

[0057] As for a base material, a glass substrate, a silicon wafer, and a plastic plate are used. According to the purpose besides usual soda glass, known glass, such as various kinds of optical glass and heat-resisting glass, can be used for a glass substrate. Plastics base materials, such as polyolefine (example polyethylene, polypropylene) Pori halogenation vinyl (an example polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride), cellulosic (example cellulose acetate, nitrocellulose, cellophane) polyamides, polystyrene, a polycarbonate, polyimide, and polyester, can be used for the ingredient of a plastic plate. Polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, etc. can be used. Although a reduction deposit of a metal pattern may not advance smoothly depending on the water-soluble metallic compounds and the reducing agent to combine or may be unable to precipitate easily on a substrate when using a plastic plate, and using especially polyolefin resin and ABS plastics for a substrate, in such a case, carry out etching processing of the substrate, activation is performed, or the both are carried out to it.

[0058] Etching processing is performed by processing a phosphoric acid and sulfuric-acid mixed liquor, and chromate acid mixture liquid by 60-70-degreeC for 10 to 30 minutes. Desirable phosphoric acid and sulfuric-acid mixed liquor are strong acid solutions of four to phosphoric-acid 8 convention, and six to sulfuric-acid 18 convention. Moreover, desirable chromium and sulfuric-acid mixed liquor dissolve in the sulfuric acid of two to 6 convention, and makes chrome oxide 200-500g. Surface roughening of the front face of a plastic plate is carried out by etching.

[0059] Activation is processing in which the precipitation nucleus is made to adhere to a plastic plate front face, and a desirable precipitation nucleus is the metal particle of palladium, platinum, iridium, or a rhodium. When giving a palladium nucleus, after processing a plastic plate at a room temperature for 1 to 10 minutes in the chlorination tin solution which dissolved 0.2-0.5 mols [per 1l. of 0.01-0.1 mol hydrochloric-acid water solutions] chlorination tin, and was obtained, it processes at a room temperature for 1 to 3 minutes in the palladium-chloride solution which dissolved and obtained the per [1l. of 0.01-0.1 mol hydrochloric-acid

water solutions / 0.1-0.01 g] palladium chloride. Palladium complex salt, such as a palladium-chloride potassium, may be used instead of a palladium chloride. When giving the metal particle of platinum, iridium, or a rhodium as a precipitation nucleus, it processes by the aqueous acids of each metallic compounds similarly. Desirable activation is performing etching processing after the plastic plate given beforehand. Moreover, it is desirable especially to use a palladium-chloride (or the complex salt) water solution for activation in that case. Even if detailed, it consists of uniform precipitation metal thin films, and the metal pattern obtained by the approach of this invention stated above has few local defects, and they are suitable for it as micro electrical circuits, such as an integrated circuit.

[0060] In this invention, it is desirable to make a resist pattern to make a metal pattern circuit form, and to make it precipitate a metal in the shape of a pattern using it. The constituent for resists of well-known arbitration can be used for the photosensitive constituent for resist creation. The positive type photoresist ingredient and chemistry magnification mold photoresist ingredient which combined novolak resin and a diazo naphthoquinone are especially used preferably. The two-component system resist constituent with which the resin which disassembles a chemistry magnification mold photoresist constituent with the photo-oxide generating agent and acid which generate an acid according to an operation of radiation, such as light and ultraviolet rays, and serves as alkali fusibility was put together, Although there is a 3 component system resist constituent with which the photo-oxide generating agent which generates an acid according to an operation of radiation, the lysis inhibition agent decomposed with an acid, and alkali fusibility resin were put together There is a constituent adjusted further [for the purpose of the property of a photoresist], combining them further suitably, for example, a 2.5 component system etc. Moreover, besides it, a basic additive, a surface active agent, coloring matter, a low molecular weight compound, etc. are added, and the engine performance of a resist is raised. These details are described at Tsugio Yamaoka editorial supervision "a resist handbook" (Rear Rise company publication, 1996). The constituent of the resist constituent suitable for metal pattern creation of this invention is described below.

[0061] (1) As alkali fusibility resin concerning alkali fusibility resin this invention For example, novolak resin, hydrogenation novolak resin, acetone-pyrogallol resin, o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene, Hydrogenation polyhydroxy styrene, a halogen, or alkylation polyhydroxy styrene, A hydroxystyrene-N-permutation maleimide copolymer, o/p-, and a m/p-hydroxystyrene copolymer, the part to the hydroxyl group of polyhydroxy styrene — O-alkylation object for example, 5-30-mol % O-methylation object and O-(1-methoxy) ethylation object — O-(1-ethoxy) ethylation object, an O-2-tetrahydropyranyl ghost, O-acylation objects, such as O-(t-butoxycarbonyl) methylation object For example, (5 - 30-mol % o-acetylation object, O-(t-butoxy) carbonylation object), etc., Although a styrene maleic anhydride copolymer, a styrene-hydroxystyrene copolymer, an alpha-methyl-styrene-hydroxystyrene copolymer, carboxyl group content methacrylic system resin, and its derivative can be mentioned, it is not limited to these.

[0062] especially desirable alkali fusibility resin — a part of novolak resin and o-polyhydroxy styrene, m-polyhydroxy styrene, p-polyhydroxy styrene and these copolymer, alkylation polyhydroxy styrene, and polyhydroxy styrene — they are O-alkylation or O-acylation object, a styrene-hydroxystyrene copolymer, and an alpha-methyl-styrene-hydroxystyrene copolymer.

[0063] Novolak resin is resin to which condensation of phenols and the aldehydes was carried out under acid conditions. The novolak resin obtained, for example from a phenol and formaldehyde as desirable novolak resin, The novolak resin obtained from m-cresol, the novolak resin and p-cresol which are obtained from formaldehyde, and formaldehyde, The novolak resin obtained from o-cresol and formaldehyde, the novolak resin obtained from octyl phenol and formaldehyde, The novolak resin obtained from m-/p-mixing cresol and formaldehyde, The novolak resin obtained from the mixture and formaldehyde of a phenol/cresol (any of m-, p-, o- or m-/p-, m-/o-, and o-/p-mixing are sufficient) is mentioned. As a predetermined monomer, a phenol, m-cresol, p-cresol, Cresol, such as o-

cresol, 2, 5-xenol, 3, 5-xenol, Xyenols, such as 3, 4-xenol, 2, and 3-xenol m-ethylphenol, p-ethylphenol, o-ethylphenol, Alkylphenols, such as p-t-butylphenol, p-octyl phenol, 2 and 3, and a 5-trimethyl phenol p-methoxy phenol, m-methoxy phenol, 3, 5-dimethoxy phenol, 2-methoxy-4-methyl phenol, an m-ethoxy phenol, a p-ethoxy phenol, An m-propoxy phenol, a p-propoxy phenol, an m-butoxy phenol, Bis-alkylphenols, such as alkoxy phenols, such as a p-butoxy phenol, and a 2-methyl-4-isopropyl phenol independent in hydroxy aroma compounds, such as m-chlorophenol, p-chlorophenol, o-chlorophenol, a dihydroxy biphenyl, bisphenol A, phenylphenol, resorcinol, and a naphthol, — or, although two or more kinds can use it, mixing It is not limited to these.

[0064] As aldehydes, for example Formaldehyde, a paraformaldehyde, An acetaldehyde, propionaldehyde, a benzaldehyde, phenylacetaldehyde, alpha-phenylpropyl aldehyde, beta-phenylpropyl aldehyde, Ortho hydroxybenzaldehyde, an m-hydroxy benzaldehyde, A p-hydroxy benzaldehyde, o-chlorobenzaldehyde, m-chlorobenzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, o-nitro benzaldehyde, m-nitro benzaldehyde, p-nitro benzaldehyde, o-methyl benzaldehyde, m-methyl benzaldehyde, Although p-methyl benzaldehyde, p-ethyl benzaldehyde, a p-n-butyl benzaldehyde, a furfural, chloroacetaldehyde, and these acetal objects, for example, a chloroacetaldehyde diethyl acetal etc., can be used In these, it is desirable to use formaldehyde. These aldehydes are independent, or they are combined two or more kinds and used. As an acid catalyst, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a formic acid, an acetic acid, oxalic acid, etc. can be used.

[0065] In this way, as for the weight average molecular weight of the obtained novolak resin, it is desirable that it is the range of 1,000–30,000. Less than by 1,000, if the film decrease after the development of the unexposed section is large and exceeds 30,000, a development rate will become small. The range especially of a suitable thing is 2,000–20,000. moreover, the weight average molecular weight of said polyhydroxy styrene other than novolak resin and its derivative, and a copolymer — 2000 or more — desirable — 5000–200000 — it is 10000–100000 more preferably. Moreover, from a viewpoint of raising the thermal resistance of the resist film, 25000 or more are desirable. Here, weight average molecular weight has the polystyrene reduced property of gel permeation chromatography, and is defined. Weight average molecular weight is 800–200,000, and the thing of 400–60,000 has [these novolak resin] desirable number average molecular weight. Moreover, these novolak resin may be used only by one kind, or may be used combining two or more kinds. The amount of the alkali fusibility resin used is 0 – 30 % of the weight preferably zero to 70% of the weight on the basis of the total weight (except for a solvent) of a resist constituent.

[0066] (2) The compounds which generate an acid as a photo-oxide generating agent photo-oxide generating agent by the well-known light currently used for the photoinitiator of optical cationic polymerization, the photoinitiator of an optical radical polymerization, the optical decolorizing agent of coloring matter, optical alterant, or a micro resist, and those mixture can be used, choosing them suitably.

[0067] For example S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18,387 (1974), T. — S.Bal etal, Polymer, and 21,423 (1980) etc. — the diazonium salt of a publication — U.S. Pat. No. 4,069,055, said 4,069,056 numbers, ** Re No. 27,992, 17 Ammonium salt given in Japanese Patent Application No. No. 140,140 [three to] etc., D.C.Necker etal, Macromolecules, 2468 (1984), C. S.Wen etal, Teh, Proc.Conf.Rad.Curing ASIA, p478 Tokyo, and Oct (1988), U.S. Pat. No. 4,069,055 — said — 4,069,056 phosphonium salt given in a number etc. — J. V.Crivello etal, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), Chem.&Eng.News, Nov.28, and p 31 (1988), Europe patent 104,143rd a number and U.S. Pat. No. 339,049 — said — the 410,201st a number — Iodonium salt given in JP,2-150,848,A, JP,2-296,514,A, etc., J. — V.Crivello etal and Polymer J. — 17 and 73 (1985) — J. V.Crivello etal.J.Org.Chem., and 43 and 3055 (1978), W. R.Watt etal, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., and 22 and 1789 (1984), J. V.Crivello etal, Polymer Bull., 14,279 (1985), J. V.Crivello etal, Macromolecules, 14 (5), 17 1141 (1981), J.V.Crivello etal, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 2877 (1979), Europe patent 370,693rd a number — said — 3,902,114 a number — said — 233,567 a number — said — 297,443 a number — said — 297,442 a number and U.S. Pat. No. 4,933,377 — said — 161,811 a number — said — 410,201 a number

— said — 339,049 a number — said — 4,760,013 a number — said — 4,734,444 a number — said — 2,833,827 a number — Germany patent 2,904,626th a number — said — 3,604,580 a number — said — 3,604,581 sulfonium salt given in a number etc. — J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977), J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, and 1047 (1979) etc. — the seleno NIUMU salt of a publication — C. — S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, and Oct (1988) etc. — onium salts, such as arsonium salt of a publication, — U.S. Pat. No. 3,905,815, JP,46-4605,B, JP,48-36281,A, JP,55-32070,A, JP,60-239736,A, JP,61-169835,A, JP,61-169837,A, JP,62-58241,A, JP,62-212401,A, An organic halogenated compound given in JP,63-70243,A, JP,63-298339,A, etc., KMeier et al, *J. Rad. Curing*, 13 (4), 19 26 (1986), T. P. Gillet al, *Inorg. Chem.*, 3007 (1980), D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19 (12), 377 (1986), An organic metal / organic halogenide given in JP,2-161445,A etc., S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25,753 (1987), 23 E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1 (1985), Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39,317 (1987), B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973), D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571 (1965), P. M. Collin et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975), M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 110 1445 (1975), J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 7170 (1988), S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11 (4), 21 191 (1985), H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 2001 (1988), P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532 (1972), S. 18 Hayase et al, *Macromolecules*, 1799 (1985), E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130 (6), 21 F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 2001 (1988), the Europe patent 0290th and No. 750 — said — 046 and 083 a number — said — 156 and 535 a number — said — 271,851 a number — said — 0,388,343 Number, U.S. Pat. No. 3,901,710 — The photo-oxide generating agent which has o-nitrobenzyl mold protective group of a publication in said 4,181,531 numbers, JP,60-198538,A, JP,53-133022,A, etc., M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35 (8), G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13 (4), W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55 (697) and 45 (1983), Akzo, H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37 (3), the Europe patent 0199th, and No. 672 — said — 84515 a number — said — 199 and 672 a number — said — 044 and 115 a number — said — No. 0101 or 122 and U.S. Pat. No. 618,564 — said — 4,371,605 a number — said — 4,431,774 The disulfon compound of a publication can be mentioned to a compound which photodissociates and generates a sulfonic acid, JP,61-166544,A, etc. which are represented by imino sulfonate given in a number, JP,64-18143,A, JP,2-245756,A, Japanese Patent Application No. No. 140109 [three to]

[0068] moreover, the radical which generates an acid by such light or the compound which introduced the compound into the principal chain or side chain of a polymer — for example M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, and 104 and 5586 (1982), S. P. Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30 (5), 218 (1986), S. Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9,625 (1988), Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, and 152,153,163 (1972), J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, and 3845 (1979), U.S. Pat. No. 3,849,137 and Germany patent 3914407th Number, The compound of a publication can be used for JP,63-26653,A, JP,55-164824,A, JP,62-69263,A, JP,63-146038,A, JP,63-163452,A, JP,62-153853,A, JP,63-146029,A, etc. [0069] further — V. N. R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1 (1980), A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555 (1971), D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc., (C)*, 329 (1970), U.S. Pat. No. 3,779,778, and Europe patent 126,712nd The compound which generates an acid by the light of a publication can also be used for a number etc.

[0070] In the compound which decomposes by the exposure of the activity beam of light in which the above-mentioned concomitant use is possible, or a radiation, and generates an acid, especially the things used effectively are the following compound groups.

(a) The oxazole derivative or S-triazine derivative which the trihalomethyl group permuted.

[0071] (b) Iodonium salt or sulfonium salt combined with 2-3 aryl groups. For example, J. W. Knapczyk et al, *J. Am. Chem. Soc.*, and 91,145 (1969), this onium salt is well-known. A. (L. Maycock et al, *J. Org. Chem.*, 35 and 2532, 1970), E. Goethas et al, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, and 73 and 546 (1964), H. M. Leicester, *J. Am. Chem. Soc.*, and 51 and 3587 (1929), J. — V. Crivello et al, *J. Polym. Chem. Ed.*, 18 and 2677 (1980), and U.S. Pat. No. 2,807,648 — and — said — 4,247,473 It is compoundable by the approach of a publication to a number, JP,53-101,331,A,

etc.

[0072] (c) The imino sulfonate derivative expressed with the disulfon derivative or general formula (PAG6) expressed with the following general formula (PAG5).

[0073] (3) The acidolysis nature lysis inhibition compound used for the resist constituent concerning acidolysis nature lysis inhibition compound this invention is a well-known compound. In the location which has at least two radicals which may be decomposed from an acid into the structure as a desirable acidolysis nature lysis inhibition compound, and the distance between these acidolysis nature machines left most, it is the compound which goes via at least eight joint atoms except an acidolysis nature machine. When an acidolysis nature lysis inhibition compound has preferably three or more acidolysis nature machines [four or more], and when separated [beyond a fixed distance that has this acidolysis nature machine mutually] also in what has two acidolysis nature machines, the lysis inhibition nature to alkali fusibility resin improves remarkably. the compound with which a desirable acidolysis nature lysis inhibition compound consists of frames which have one or more acidolysis nature machines on the one benzene ring — it is — the molecular weight — 3,000 or less — it is — desirable — 500–3,000 — it is 1,000–2,500 still more preferably.

[0074] As a radical which may be decomposed with an acid, they are a silyl ether group, a cumyl ester group, an acetal radical, a tetrahydropyranyl ether group, an enol ether group, an enol ester group, the alkyl ether radical of the 3rd class, the alkyl ester group of the 3rd class, the alkyl carbonate radical of the 3rd class, etc. preferably. Furthermore, they are the 3rd class alkyl ester group, the 3rd class alkyl carbonate radical, a cumyl ester group, and a tetrahydropyranyl ether group preferably.

[0075] As an acidolysis nature lysis inhibition compound, preferably JP,1-289946,A, JP,3-128959,A, JP,3-158855,A, JP,3-179353,A, JP,3-200251,A, JP,3-200252,A, JP,3-200255,A, JP,3-259149,A, JP,3-279958,A, JP,4-1650,A, JP,4-11260,A, JP,4-12356,A, The thing using JP,4-12357,A, Japanese Patent Application No. No. 25157 [four to], Japanese Patent Application No. No. 103215 [four to], Japanese Patent Application No. No. 104542 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107885 [four to], Japanese Patent Application No. No. 107889 [four to], and the polyhydroxy compound indicated by the specification of 4-152195 is mentioned.

[0076] (4) A color is added by the resist constituent concerning color this invention if needed. For example, the color which has big absorption in a light region can be used as a coloring agent of an image. Specifically Oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, the oil green BG Oil blue BOS, oil blue #603, oil black BY, Oil black BS, oil black T-505 (above product made from ORIENT Chemical industry), Victoria pure blue, a crystal violet (CI42555), Methyl Violet (CI42535), ethyl violet, Rhodamine B (CI145170B), Colors indicated by JP,62-293247,A, such as Malachite Green (CI42000) and a methylene blue (CI52015), can be mentioned. It is more desirable to add, since distinction of the image section and the non-image section tends to attach these colors after image formation. In addition, an addition is 0.01 – 10% of the weight of a rate to image recording ingredient total solids.

[0077] (5) In a surface active agent and the resist constituent in connection with this invention, since the stability of the processing to development conditions is extended, an amphoteric surface active agent which is indicated by a nonionic surface active agent which is indicated by JP,62-251740,A and JP,3-208514,A, JP,59-121044,A, and JP,4-13149,A can be added.

[0078] As an example of a nonionic surface active agent, sorbitan tristearate, sorbitan monopalmitate, a sorbitan trio rate, a stearin acid monoglyceride, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, etc. are mentioned. As an example of an amphoteric surface active agent, alkyl di(aminoethyl)glycine, an alkylpolyamino ethylglycine hydrochloride, 2-alkyl-N-carboxy ethyl-N-hydroxyethyl imidazolium betaine, N-tetradecyl-N and N-betaine mold, etc. are mentioned. Specifically The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearylether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene cetyl ether and the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block

copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, and polyoxyethylene sorbitan tristearate, [0079] You may add independently and these surfactants can also be added in some combination. The rate of occupying in the image recording ingredient of the above-mentioned nonionic surface active agent and an amphoteric surface active agent has 0.05 – 15 desirable % of the weight, and it is 0.1 – 5 % of the weight more preferably. Moreover, the surfactant for improving spreading nature, for example, a fluorochemical surfactant which is indicated by JP,62-170950,A, can be added.

[0080] (6) A plasticizer is added in order to give the flexibility of a paint film etc. if needed into the resist constituent in connection with plasticizer this invention. For example, oligomer, a polymer, etc. of a polyethylene glycol, tributyl citrate, a diethyl phthalate, dibutyl phthalate, phthalic-acid dihexyl, a dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, tributyl phosphate, trioctyl phosphate, tetrahydrofurfuryl oleate, an acrylic acid, or a methacrylic acid are used. An epoxy compound and vinyl ether may be added besides these.

[0081] (7) The desirable organic base nature compound which can be used by organic base nature compound this invention is a compound with basicity stronger than a phenol. A nitrogen-containing basicity compound is desirable especially. As a desirable example, the aminopyridine which is not permuted [the guanidine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The amino pyrrolidine which is not permuted [the amino alkyl pyridine which is not permuted / a permutation or / a permutation, or], The pyrazole which is not permuted [the indazole which is not permuted / a permutation or /, an imidazole, a permutation, or], The pyrimidine which is not permuted [the pyrazine which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], The amino alkyl morpholine which is not permuted [the amino morpholine which is not permuted / the piperazine which is not permuted / the pyrazoline which is not permuted / the imidazoline which is not permuted / the pudding which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or] is mentioned. Desirable substituents are the amino group, an amino alkyl group, an alkylamino radical, an amino aryl group, an arylamino radical, an alkyl group, an alkoxy group, an acyl group, an acyloxy radical, an aryl group, an aryloxy group, a nitro group, a hydroxyl group, and a cyano group.

[0082] These nitrogen-containing basicity compounds are independent, or are used together two or more sorts. The operating rates in the constituent of a photo-oxide generating agent and an organic base nature compound are a (photo-oxide generating agent) / (organic base nature compound) (mole ratio) = 2.5–30.0.

[0083] (8) In the resist constituent in connection with organic solvent this invention, each above-mentioned component can be melted to a solvent if needed, and it can manufacture by applying on a suitable base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, A methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, 2-methoxy ethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, dimethoxyethane, methyl lactate, Although ethyl lactate, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, gamma-butyl lactone, toluene, water, etc. can be raised, it is not limited to this. these solvents are independent — or it is mixed and used. The concentration of the above-mentioned component in a solvent (total solids containing an additive) is 1 – 50 % of the weight preferably.

[0084] Moreover, generally the coverage on the base material obtained after spreading and desiccation (solid content) has desirable 0.5 – 5.0 g/m². As an approach of applying, although various approaches can be used, bar coating-machine spreading, rotation spreading, a spray coating cloth, curtain spreading, DIP spreading, the Ayr knife spreading, blade spreading, roll coating, etc. can be mentioned, for example.

[0085] After baking of a pattern is performed and the resist constituent of the above-

mentioned configuration applied on the substrate heat-treats if needed, the image recording ingredient of this invention is developed in an alkaline water solution. The alkali water solution conventionally known as the developer and replenisher of an image recording ingredient of this invention can be used. For example, inorganic alkali salt, such as a sodium silicate, this potassium, the 3rd sodium phosphate, this potassium, this ammonium, the 2nd sodium phosphate, this potassium, this ammonium, a sodium carbonate, this potassium, this ammonium, a sodium hydrogencarbonate, this potassium, this ammonium, way acid sodium, this potassium, this ammonium, a sodium hydroxide, this ammonium, this potassium, and this lithium, is mentioned. Moreover, organic alkali chemicals, such as monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, a monoethyl amine, diethylamine, triethylamine, mono-isopropylamine, diisopropylamine, a triisopropyl amine, n butylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, monoisopropanolamine, a G SOBUROPA Norian amine, ethyleneimine, ethylenediamine, and a pyridine, are also used. These alkali chemicals are used combining independent or two sorts or more. Especially desirable developers are silicate water solutions, such as a sodium silicate and a potassium silicate, in these alkali chemicals. An alkali-metal silicate which the reason is because accommodation of development nature is attained with the oxidation silicon SiO_2 , the ratio of alkali-metal oxide M_2O , and concentration which are the component of a silicate, for example, is indicated by JP,54-62004,A and JP,57-7427,B is used effectively.

[0086]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, thereby, the contents of this invention are not limited.

On the example-1 (production of resist pattern sample) glass substrate, the photosensitive constituent for positives resist [trade name:FH2406 (product made from Fuji Photo Film Aurin)] which consists of a naphthoquinonediazide compound and novolak resin was applied with the spin spreading machine so that it might become the thickness of 3 micrometers, and the sensitization layer was prepared. Subsequently, negatives were developed by being able to burn a pattern on this sample with a sensitization layer, and exposing. Exposure lets the mask with the pattern of a 10-micrometer Rhine and a tooth space made from a glass substrate pass, and is CANON. PLA 501 It carried out by having carried out pro squeak tee exposure by the contact aligner, and development was performed by carrying out a dipping to 0.5% solution of caustic alkali of sodium for 60 seconds. Thus, the resist pattern sample P-1 by which the resist pattern was formed on the substrate was produced.

[0087] (Formation of a metal pattern) It rinsed, after applying to a silver-nitrate water solution (one mol) the solution which added ammonium hydroxide (24 mols) and one mol of glucoses and warming 85 degrees C for 5 minutes on the resist pattern sample P-1. Then, rinsing desiccation was carried out after exfoliating a resist with resist exfoliation liquid [trade name:MS2001 (product made from Fuji Photo Film Aurin)]. On the glass substrate, it was observed that **** (thin line pattern of metal silver) with a thickness of about 2.9micro has deposited [Rhine and a tooth space] by about 10micro. When the electric resistance of the pattern of this silver was measured with the sheet resistance measurement vessel, the value of resistance was the same as the resistance of bulk silver. This resistance is about [of the resistance of the same pattern printed and calcinated with a commercial (NORITAKE make) silver paste] 1/10. Here, the thickness of the resistance of bulk silver is [width of face] the resistance shown when a sheet resistor terminal is placed on a metal argentic plate sheet 5mm or more in at least 0.1mm or more.

[0088] The resist pattern P-1 produced in the example -2 example -1 was used, the following silver and ammonia complex water solution (a-1), and the alkali water solution (b-1 to b-12) of various reducing agents were prepared, it mixed before metal pattern production and the processing liquid 1-12 for metal precipitation was prepared.

Silver and an ammonia complex water solution (a-1)

After dissolving 0.1 mols of silver nitrates in 800ml of water, adding one mol of ammonium nitrates and being referred to as pH11 with aqueous ammonia 28 more%, water was added and it could be 1l.

Reducing-agent water solution (b-1 to b-12)

About each reducing agent given in Table 1, after dissolving a 0.25 gram equivalent (a saccharide and starch are 50g) reducing agent and 60g (a part for an acid and equivalence is further added when a reducing agent is an acid) of sodium hydroxides in 800ml of water, respectively, water was added, it considered as 1l., and the reducing-agent water solution (b-1 to b-12) was prepared.

[0089] The resist pattern P-1 obtained in the example 1 in the processing liquid I-1 to I-12 for metal precipitation which carried out equivalent mixing and obtained each of a reducing-agent water solution (b-1 to b-12) in silver and an ammonia complex water solution (a-1) was rinsed after being immersed for 4 minutes by 60-degreeC. Resist exfoliation liquid [trade name: After exfoliating a resist in MS2001(product made from Fuji Photo Film Aurin)], it rinsed further and dried. On the glass substrate, although, as for thickness, Rhine and a tooth space changed among about 2-10micro with b-1 to b-12 by about 10micro, the metal pattern with which **** (thin line pattern of metal silver) of homogeneity thickness (2 - 8% of standard deviation) deposited was obtained. When the electric resistance of the pattern of this silver was measured, it was fully lower than the resistance of the same pattern which printed and calcinated all with a commercial (NORITAKE make) silver paste.

[0090]

[Table 1]

(表 1)

金属沈析浴	還元剤 水溶液	還 元 剤	銀膜 厚み	シート抵抗
I-1	b-1	でんぷん	2 μ	バルク銀と同じ
I-2	b-2	フラクトース	3	〃
I-3	b-3	ガラクトース	4	〃
I-4	b-4	デキストリン	4	〃
I-5	b-5	グルタルアルデヒド	4	〃
I-6	b-6	ホルムアルデヒド	5	〃
I-7	b-7	1-アスコルビン酸	3	〃
I-8	b-8	レダクトン酸	4	〃
I-9	b-9	5-アミノウラシル	4	〃
I-10	b-10	テトラエチレンペンタアミン	4	〃

[0091] the resist pattern P-1 produced in the example -3 example -1 -- using it -- the following silver nitrate and complex salt water solution (a-2 to a-12) -- preparing -- on the other hand -- as the alkali water solution of a reducing agent -- b-1 -- preparing -- before metal pattern production -- respectively -- mixing -- the object for metal precipitation -- processing liquid II-1-II-12 were prepared.

A silver nitrate and a complex salt water solution (a-2 to a-12)

After dissolving 0.1 mols of silver nitrates in 800ml of water, adding one mol of complex salt compounds and being further referred to as pH11 by the sodium hydroxide, water was added and it could be 1l.

[0092] the object for metal precipitation which carried out equivalent mixing and obtained each of a reducing-agent water solution (b-1) in silver and a complex salt water solution (a-2 to a-12) -- the resist pattern P-1 obtained in the example 1 to processing liquid II-1-II-12 was rinsed after being immersed for 2 minutes by 60-degreeC. Resist exfoliation liquid [trade name: After exfoliating a resist in MS2001(product made from Fuji Photo Film Aurin)], it rinsed further and dried. On the glass substrate, although, as for thickness, Rhine and a tooth space changed among about 2-10micro with b-1 to b-12 by about 10micro, the metal pattern with which **** (thin line pattern of metal silver) of homogeneity thickness (2 - 8% of standard deviation) deposited was obtained. When the electric resistance of the pattern of this silver was measured, all and a resistance twist of the same pattern printed and calcinated with a

commercial (NORITAKE make) silver paste were also fully low.

[0093]

[Table 2]

(表 2)

金属沈析浴	錯形成化合物	添加量*	銀膜厚み	シート抵抗値
II-2	チオ尿素	2	4 μ	バルク銀と同じ
II-3	エチレンチオ尿素	2	4	"
II-4	3,G-ジチアオクタジオール	5	3	"
II-5	チオグリコール	5	3	"
II-6	チオ硫酸アンモニウム	10	3	"
II-7	エチレンジアミン	2	4	"
II-8	ジエチレントリアミン	2	4	"

注) * 添加量は硝酸銀に対する官能基の当量数

[0094] The resist pattern P-1 produced in the example -4 example -1 was used, and the metal pattern was created. as processing liquid for metal precipitation, silver and an ammonia complex water solution (a-1), and the alkali water solution (b-1) of a reducing agent are mixed, and it is further shown in Table 3 — as — an additive — adding — the object for metal precipitation — processing liquid III-1-III-11 were prepared. After the resist pattern P-1 was immersed for 2 minutes by 60-degreeC like the example 1 using these processing liquid for metal precipitation, and performing rinsing and exfoliating a resist, it rinsed further and dried. On the glass substrate, it has the homogeneity thickness Rhine and whose tooth space are about 10micro, and the metal pattern with which **** (thin line pattern of metal silver) with the description described in Table 3 deposited was obtained.

[0095]

[Table 3]

(表 3)

金属沈析浴	添加物	添加量*	銀膜厚み	特徴
III-1	—	—	—	—
III-2	ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム	1	3 μ	銀膜厚み 均一化
III-3	ナフタレンスルホン酸 ホルムアルデヒド縮合物 (n=2~5)	1	3	同上
III-4	ゼラチン (石灰処理)	5	3	沈析液安定化
III-5	カルボキシメチルセルロース (分子量 1.0 万)	2	3	同上
III-6	ヒドロキシメチルセルロース (分子量 1.0 万)	2	3	同上
III-7	ポリビニルアルコール (分子量 6000)	10	3	同上
III-8	ポリビニルピロリドン (分子量 6000)	10	3	同上
III-9	ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム ゼラチン	5 5	3	液が安定で銀 厚み均一化
III-10	リン酸・3カリウム 12 水塩 ポリビニルアルコール	10 5	3	同上

III-11	ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	5	3	同上
	テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド	10		
	ポリビニルアルコール	10		

注) * 添加量は g/リットル、銀膜厚みの単位はミクロン。

[0096] The resist pattern P-1 produced in the example -5 example -1 was used, and the metal pattern was produced by the same actuation as an example -1 except the following. Copper and an ammonia complex water solution (c-1)

After dissolving 0.1 mols of copper sulfates in 800ml of water, adding one mol of ammonium sulfates and being referred to as pH11 with aqueous ammonia 28 more%, water was added and it could be 1l.

Reducing-agent water solution (d-1)

After dissolving 50g of potato starch, and 60g of potassium hydroxides in 800ml of water, water was added, it considered as 1l., and the reducing-agent water solution (d-1) was prepared. The copper pattern in which the standard deviation value had 5% or less of uniform width of face and thickness, respectively was obtained.

[0097] The resist pattern P-1 produced in the example -6 example -1 was used, and the metal pattern was produced by the same actuation as an example -1 except the following.

Gold and a thiocyanic acid complex salt water solution (e-1)

After dissolving 0.01 mols of chloroauric acid in 80ml of water, adding one mol of potassium thiocyanates and being referred to as pH10 with aqueous ammonia 28 more%, water was added and it could be 1l. d-1 was used as a reducing-agent water solution. The golden pattern in which the standard deviation value had 5% or less of uniform width of face and thickness by the same actuation as an example -1, respectively was obtained by the outside of it.

[0098] On the resist pattern P-1 produced in the example -7 example -1, the following silver complex salt water solution f-1 was applied with the spin spreading machine so that it might become the thickness of 50 micrometers. Subsequently, it is the following reducing-agent water solution f-2 10cm on it 2 Rinsing desiccation was carried out, after carrying out hand coating at a rate of five cc of hits, leaving it at a room temperature for 10 minutes and exfoliating a resist with resist exfoliation liquid [trade name:MS2001 (product made from Fuji Photo Film Aurin)]. On the glass substrate, the golden pattern in which the standard deviation value had [Rhine and a tooth space] 5% or less of uniform width of face and thickness by about 10micro, respectively was obtained.

Hydroxymethyl cellulose 3g and 1g of sodium dodecylbenzenesulfonate per l. were added in the silver complex salt water-solution f-1 silver complex salt water solution a-1, and it was referred to as f-1. Hydroxymethyl cellulose 3g and 1g of sodium dodecylbenzenesulfonate per l. were added in the reducing-agent water-solution f-2 reducing-agent water solution b-1, and it was referred to as f-2.

[0099] Example -8 this example shows the example which uses a chemistry magnification mold photoresist constituent as a photoresist layer used for forming a metal pattern image.

1. 19.9g (0.030 mols) of 45% water solutions of the synthetic example (1) photo-oxide-generating-agent [example -1 (triphenyl benzene dodecylbenzene sulfonate) of composition of photo-oxide generating agent] triphenylsulfonium Cl salt of a configuration material was dissolved in 200ml of ion exchange water. 400ml solution of ion exchange water of 10.5g (0.030 mols) of hard mold (branch-type) dodecylbenzenesulfonic acid Na salts was added under churning at the room temperature in this solution. The depositing ** tone solid-state was separated in decant, and it rinsed in ion-exchange-water 1L. The obtained ** tone solid-state is dissolved in acetone 100ml, it supplied to 500ml of ion exchange water under churning, and re-crystallization was carried out to it. As a result of drying a sludge at 50 degrees C under a vacuum, 15.5g of vitrified solid-states was obtained. By NMR measurement, it checked that this solid-state was the compound (I-3, i.e., triphenyl benzene dodecylbenzene sulfonate) of this invention. This compound is henceforth described as PAG-

A.

[0100] [Synthetic example -2 (4 and 4'-screw (t-buthylphenyl) iodonium and p-toluene sulfonate) of a photo-oxide generating agent] 12.9g (0.030 mols) of 4 and 4'-screw (t-buthylphenyl) iodonium Cl salts was dissolved in 400ml of ion exchange water. 400ml solution of ion exchange water of 5.7g of p-toluenesulfonic-acid Na salts (0.030 mols) was added under churning at the room temperature in this solution. The depositing ** tone solid-state was separated in decant, and it rinsed in ion-exchange-water 1L. The obtained solid-state is dissolved in acetone 100ml, it supplied to 500ml of ion exchange water under churning, and re-crystallization was carried out to it. As a result of drying a sludge at 50 degrees C under a vacuum, 21.7g of fine particles was obtained. By NMR measurement, it checked that this solid-state was the compound (4 and 4'-screw (t-buthylphenyl) iodonium and p-toluene sulfonate) of this invention. This compound is henceforth described as PAG-B.

[0101] (2) The synthetic example -1 (P-1) of resin

(a) 2 and 2'-azobis (2-methyl methyl propionate) was added to Pori (p-hydroxystyrene) 26.5g, and the polymerization reaction was carried out by 80-degreeC among isopropanol and under the nitrogen air current for 8 hours. Reaction mixture is poured in into 1700ml of after [cooling] methanol solutions, and carried out crystallization, precipitated crystal was separated, it swabbed in methanol, and reduced pressure drying was carried out and Pori (p-tert-butoxy styrene) 23.4g of white powder was obtained (weight molecular weight 23,000).

[0102] (b) Isopropanol was made to suspend this Pori (p-tert-butoxy styrene) 35.3g, 50ml of concentrated hydrochloric acid was poured in, and it carried out for stirring reflux 4 hours. It pours in into [after cooling reaction mixture] 300ml of water, crystallization was carried out, reduced pressure drying of the precipitated crystal was separated, rinsed and carried out, and Pori (p-hydroxystyrene) 22.1g of white powder was obtained.

(c) After making acetone 200ml suspend Pori (p-hydroxystyrene) 16.2g, monochloroacetic acid tert butyl 3.0g, and 2.8g of anhydrous potassium carbonate and performing stirring reflux for 2 hours, reaction mixture was cooled, the non-melt was *****ed, a filtrate is poured in into 3000ml of water, and carried out crystallization, reduced pressure drying of the precipitated crystal was separated, rinsed and carried out, and Pori (p-hydroxystyrene / p-vinyl phenoxyacetic acid tert-butyl) 15.8g of white powder was obtained. The percentage of p-hydroxystyrene unit in a polymer and a p-vinyl phenoxyacetic acid tert-butyl unit was about 9:1 from HNMR measurement.

(d) Pori (p-hydroxystyrene / p-vinyl phenoxyacetic acid tert-butyl) 13.2g of the above (c) and isobutyl vinyl ether 3.0g were dissolved in 1 and 4-dioxane 150ml, the para-toluenesulfonic-acid pyridinium of the amount of catalysts was added to this, and the stirring reaction was carried out at the room temperature for 24 hours. It pours in after a reaction and into 5000ml of water, crystallization was carried out, reduced pressure drying of the precipitated crystal was separated, rinsed and carried out, and 10.8g of white powder of Pori (p-1-iso butoxyethoxy styrene / p-hydroxystyrene / p-vinyl phenoxyacetic acid tert-butyl) was obtained. The percentage of the iso butoxyethoxy styrene unit in a polymer, p-hydroxystyrene unit, and a p-vinyl phenoxyacetic acid tert-butyl unit was about 24:66:10 from HNMR measurement. Moreover, weight average molecular weight (the GPC method, polystyrene criterion) was 25,000.

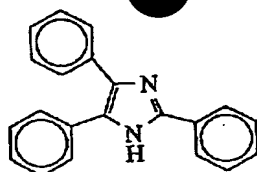
[0103] 2. Other Configuration Materials (Additive)

The following organic base compound (BASE-A-C) was used.

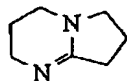
[0104]

[Formula 1]

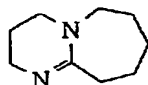
BASE-A



BASE-B



BASE-C



[0105] 3. The solution of the photoresist constituent of the presentation shown in Table 4 using the polymer of (A) component resin chosen from the synthetic example of the painting above of the preparation (1) resist of a resist constituent, 1st photo-oxide generating agent PAG-A, 2nd photo-oxide generating agent PAG-B and basic compound BASE-A, and B and C was adjusted. After filtering each sample solution with a 0.2-micrometer filter, using the spin coater, it applied on the silicon wafer, and for 130 degrees C and 60 seconds, it dried with the hot plate of a vacuum adsorption mold, and the resist film of 2.0 micrometers of thickness was obtained.

[0106]

[Table 4]

(表 4)

組成物	ポリマー	光酸発生剤	有機塩基化合物 (PAG の 10 モル%)
1	ポリマー 1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	BASE-A
2	ポリマー 1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	BASE-B
3	ポリマー 1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	BASE-C
4	ポリマー 1 (0.15g)	PAG-B (0.009g)	BASE-B
5	ポリマー 1 (0.15g)	PAG-B (0.009g)	BASE-A
6	ポリマー 1 (0.15g)	PAG-B (0.009g)	BASE-C

[0107] (2) the resist film of ***** of a resist pattern — the NIKON CORP. make — it exposed using NSR-1505EX (248nmKrF excimer laser stepper (NA=0.42)). The 110-degree C vacuum adsorption mold hot plate performed heating for 60 seconds immediately after exposure, respectively, and negatives were developed by being immediately immersed in FHD5 made from Fuji Photo Film Aurin developer (2.38% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution) for 60 seconds, and for 30 seconds, with water, the rinse was carried out and it dried. Thus, the resist pattern of 1.0-micrometer last shipment (Rhine and tooth space) was obtained on the silicon wafer.

[0108] It rinsed, after applying to a silver-nitrate water solution (one mol) the solution which added ammonium hydroxide (24 mols) and one mol of glucoses like an example 1 and warming 85 degrees C for 5 minutes to the obtained resist pattern. Then, rinsing desiccation was carried out after exfoliating a resist with resist exfoliation liquid [trade name:MS2001 (product made from Fuji Photo Film Aurin)]. On the silicone wafer substrate, it was observed that *****

(thin line pattern of metal silver) with a thickness of about 2.5micro has deposited [Rhine and a tooth space] by about 1micro.

[0109] The resist pattern P-1 produced in the example -9 example -1 was used, the silver and the ammonia complex water solution of a publication (a-21 to a-25), and the alkali water solution (b-21 to b-25) of the following reducing agent were prepared to the following, it mixed before metal pattern production and the processing liquid 1-12 for metal precipitation was prepared.

Silver and an ammonia complex water solution (a-21 to a-26)

0.1 mols of silver nitrates were dissolved in 800ml of water, 10.0g of sodium bicarbonate and one mol of ammonium nitrates were added, pH was changed into six steps of 5.5, 7.0, 8.5, 10.0, and 11.5 and 13.0 with aqueous ammonia 28 more%, water was added, respectively, and it could be 1l. Each was set to a-21 to a-26.

Reducing-agent water solution (b-1 to b-12)

0.25 mols of ascorbic acids, 2.0g of sodium sulfites, and 10.0g of sodium bicarbonate were dissolved in 900ml of water, pH was changed into six steps of 5.5, 7.0, 8 and 5, 10.0, and 11.5 and 13.0 with aqueous ammonia 28%, water was added, respectively, and it could be 1l. Each was set to b-21 to b-26.

[0110] It asked for the cyclic BORUTAN gram of each water solution of a-21 to a-26, and b-21 to b-26 using commercial cyclic voltammetry equipment. The potential equivalent to each oxidation and the maximum current value of reduction is shown in Table 5.

[0111]

[Table 5]

(表5)

還元剤溶液	酸化電位	銀錯塩溶液	還元電位	銀膜厚み(μm)
b-21	+25	a-21	-5	0
b-22	-20	a-22	-10	0.8
b-23	-65	a-23	-10	3.0
b-24	-110	a-24	-10	10
b-25	-160	a-25	-20	20
b-26	-205	a-26	-25	40

(注) 電位は、SCE 基準の mv で示す

[0112] The resist pattern P-1 obtained in the example 1 in the processing liquid I-21 to I-26 for metal precipitation which carried out equivalent mixing and obtained the things of the same pH as the condition of b-1 to a-1 was rinsed after being immersed for 5 minutes by 60-degreeC. Resist exfoliation liquid [trade name: After exfoliating a resist in MS2001(product made from Fuji Photo Film Aurin)], it rinsed further and dried. Although precipitation of a silver pattern was not seen in the case of the processing liquid I-21 for metal precipitation, but Rhine and a tooth space are about 10micro on a glass substrate in I-22 to I-26 and thickness changed among about 1-40micro with I-21-26, the metal pattern with which **** (thin line pattern of metal silver) of homogeneity thickness (2 - 8% of standard deviation) deposited was obtained. From this result, although silver precipitation takes place, it was shown that it is the need that 10 or more mvs of oxidation potential of a reducing agent are low (**) from the potential of silver complex salt.

[0113] After making a mask pattern rival on a polyethylene terephthalate sheet with an example-10 thickness of 100 microns, it etched by processing a phosphoric acid and sulfuric-acid mixed liquor, and chromate acid mixture liquid by 60-70-degreeC for 10 minutes. A phosphoric acid and sulfuric-acid mixed liquor are strong acid solutions of phosphoric-acid 6 convention and sulfuric-acid 12 convention.

[0114] Next, after processing this plastic plate at a room temperature for 5 minutes in the chlorination tin solution which dissolved 0.4 mols [per 1l. of 0.02 mol hydrochloric-acid water solutions] chlorination tin, and was obtained, it processed at the room temperature for 3 minutes in the palladium-chloride solution which dissolved and obtained the 0.4g [per 1l. of

0.02 mol hydrochloric-acid water solutions] palladium chloride.

[0115] then, the metal precipitation which showed this plastic plate to the example 9 — service water — after being immersed in the solution I-22 for 5 minutes by 60-degreeC, it rinsed. Resist exfoliation liquid [trade name: After exfoliating a resist in MS2001(product made from Fuji Photo Film Aurin)], it rinsed further and dried. As for thickness, by about 10micro, the thin line pattern of silver with a homogeneity thickness (4% of standard deviation) of about 4 microns was obtained for Rhine and a tooth space on the substrate. this result — metal precipitation of an example 9 — service water — in the case of a plastic plate, as compared with the result of a solution I-22, the effectiveness of performing etching processing and activation as pretreatment is clear.

[0116]

[Effect of the Invention] Contain water-soluble metallic compounds and a reducibility compound, and the oxidation potential of a reducibility compound the alkaline water solution prepared so that it might be ** (low voltage) rather than the reduction potential of water-soluble metallic compounds The substrate which has the detailed resist pattern made to form using a photoresist ingredient on a front face is made to contact. The deposition of the metal thin film can be carried out on this substrate from this water solution, and the metal pattern which was cheap with easy equipment and fitted the high density electrical circuit where precision is high by the approach of forming a detailed metal thin film pattern can be made to form. Adding the complexing compound to metallic compounds, and by adding a surfactant and a water soluble polymer compound, this water solution can be made to be able to stabilize a water solution, and the precision of the metal pattern which precipitates can be raised to it.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-186697

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 9 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 5 K 3/18		H 0 5 K 3/18	E
C 2 3 C 18/16		C 2 3 C 18/16	A
18/31		18/31	B
G 0 2 F 1/1343		G 0 2 F 1/1343	
G 0 3 F 7/40	5 2 1	G 0 3 F 7/40	5 2 1
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-351521

(22) 出願日 平成9年(1997)12月19日

(71) 出願人 591221097

富士フイルムオーリン株式会社
東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 高木 良博

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ
イルムオーリン株式会社内

(72) 発明者 長田 宗一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ
イルムオーリン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 金属画像の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 金属薄膜の膜厚の均一性が高く、線幅の変動も少ない高度に微細な金属薄膜のパターン画像を安価で簡易に作製できる微細金属電子回路パターンを作製する方法を提供する。

【解決手段】 水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有し、還元性化合物の酸化電位が水溶性金属化合物の還元電位よりも卑(低電位)であるように調製したアルカリ性水溶液を、フォトリソ材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板と接触させて、基板上に金属薄膜を沈着させたのち、レジストパターンを剥離して、微細な金属薄膜パターンを形成する金属画像の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有し、還元性化合物の酸化電位が水溶性金属化合物の還元電位よりも卑（低電位）であるように調製したアルカリ性水溶液を、フォトレジスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板と接触させて、該水溶液から該基板上に金属薄膜を沈着させたのち、該レジストパターンを剥離して、微細な金属薄膜パターンを形成することを特徴とする金属画像の形成方法。

【請求項2】 水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有し、還元性化合物の酸化電位が $+100\sim-700\text{ mV}$ （SCE）であるように調製したアルカリ性水溶液を、フォトレジスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板と接触させて、該水溶液から該基板上に金属薄膜を沈着させたのち、該レジストパターンを剥離して、微細な金属薄膜パターンを形成することを特徴とする請求項1に記載の金属画像の形成方法。

【請求項3】 還元性化合物の酸化電位が水溶性金属化合物の還元電位より少なくとも 20 mV 以上卑であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属画像の形成方法。

【請求項4】 水溶性金属化合物を構成する金属元素のイオン化傾向がクロミウム元素よりも後順位（貴）にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項5】 水溶性金属化合物を構成する金属元素が銀、銅、ニッケル、亜鉛、パラジウム、金、白金、モリブテン、タングステン、チタン、コバルト及びクロミウムの中から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項6】 水溶性金属化合物に対する全安定度定数が少なくとも 10^3 以上である錯形成剤が水溶性金属化合物に対して少なくとも等モル存在する系で該基板上に金属薄膜を沈着させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項7】 水溶性金属化合物が金、銀、ニッケル、クロミウム及び銅化合物並びにそれらの混合物から選ばれる化合物であって、含窒素有機化合物、含イオウ有機化合物、含酸素有機化合物の中から選択された少なくとも1種の錯形成剤が該水溶性金属化合物に対して少なくとも等モル存在する系で該基板上に金属薄膜を沈着させるであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項8】 水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有するアルカリ性水溶液を、フォトレジスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板上に塗布することによって、該基板上に金属薄膜パ

ターンを形成することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項9】 フォトレジスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板を、水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有するアルカリ性水溶液中に浸漬することによって、該基板上に金属薄膜パターンを形成することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項10】 錯形成化合物がハライド、チオシアン酸、シアナイド、アルカノールアミン、脂肪族アミン、環式アミン、アミノ酸、アンモニア、チオ尿素、チオ硫酸塩の各化合物群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項11】 基板がガラス基板、シリコンウエファー又はプラスチック基板であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項12】 基板が酸性クロム酸又は酸性りん酸水溶液で予めエッチング処理が施してあるプラスチック基板であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項13】 基板が塩化錫水溶液と、銀、金、パラジウム、白金、イリジウム、ロジウムから選ばれる貴金属元素の水溶性化合物の水溶液によって予め処理が施してあるプラスチック基板であることを特徴とする請求項1～12及び4のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項14】 基板上の微細レジストパターンが、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物の混合系からなるポジ型フォトレジスト材料、放射の作用によって酸を発生する光酸発生剤、酸により分解して溶解度が変化する酸分解性樹脂からなる化学増幅型フォトレジスト材料、放射の作用によって酸を発生する光酸発生剤、酸により分解する溶解阻止化合物、アルカリ可溶性樹脂からなる化学増幅型フォトレジスト材料から選ばれたフォトレジスト材料によって形成されたものであることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項15】 還元剤が、糖類及び炭水化物、アルデヒド類、あるいはハロゲン化銀写真感光材料用の現像主薬の各化合物群のいずれかから選ばれた化合物であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項16】 水溶性金属化合物が金化合物、銀化合物又は銅化合物であり、還元剤が糖類及び炭水化物から選ばれた化合物であって、かつそれらを含む水溶液のpHが12以上であることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項17】 水溶性金属化合物が金化合物、銀化合物又は銅化合物であり、還元剤がハロゲン化銀感光材料

用の現像主薬であって、かつそれらを含むアルカリ性水溶液のpHが7以上であることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項18】 水溶性金属化合物と還元剤を含むアルカリ性水溶液が、さらに界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項19】 水溶性金属化合物と還元剤を含むアルカリ性水溶液が、水溶性高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

、【請求項20】 水溶性金属化合物と還元剤を含むアルカリ性水溶液の温度が室温から90℃であることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【請求項21】 請求項1～20に記載の金属画像の形成方法によって作製されたことを特徴とするマイクロ電気回路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子工業分野におけるプリント配線基板、半導体の回路、液晶やプラズマディスプレイなどのフラット画像表示装置の金属配線が代表される微細な金属パターンの作成方法に関するものである。さらに詳しくは高感度で高解像力のレジストパターンを忠実に再現できる高精度の金属画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子工業分野においては、プリント配線基板、半導体の電気回路、各種電子画像表示の画像素子への電気配線などに微細な金属パターンの回路が用いられる。ディスプレイ装置は、大型化の傾向が進んでおり、例えばプラズマディスプレイのような大型ディスプレイ用の電気回路用に適する大型ではあるが、微細で高密度の金属電気回路のパターン作製方法の早急な開発と改良が要望されている。

【0003】微細な金属パターンの回路の形成方法に関しては、印刷手法の応用や蒸着、スパッタリングなどの手段が使用されている。印刷法は、パターン状にAgペーストを印刷する例に代表されるように簡易な方法ではあるが、そのパターンの微細化には限界があり、線が細くなると断線し易いなど寸法精度の不足という弱点がある。また蒸着法やスパッタリング法は、フォトリソストやドライフィルムなどで微細パターンを形成した後、基板表面に金属を気相で沈着させて金属回路のパターンを形成させる方法であるが、装置が高価であることや、大面積な基板になると金属の沈着膜厚が均一になるように制御するのが難しいことが弱点である。

【0004】このように既存の方法では、安価ではあるが、パターンニングの精度が悪く欠陥の多いパターンしか

得られない方法か、または精度がよくても小型のパターンに限られてしまい、かつ高価な方法かのいずれかで、パターン回路の精度が高く、大型化が可能で、安価であるという3つの要望に応えられる金属パターン生成方法がなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の印刷法や蒸着、スパッタリング法による金属配線パターン作製方法の問題点を解決し、金属薄膜の膜厚の均一性が高く、線幅の変動も少ない高度に微細な金属薄膜のパターン画像を安価で簡易に作製できる微細金属電子回路パターンを作製する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、金属配線を構成する金属薄膜を液・液反応による溶液系からの自発的還元析出あるいは固・液反応系からの自発的沈析すなわち無電解メッキによって作製することが安価で高精度のパターン製作につながると考えて鋭意検討を重ねて本発明に至った。すなわち、本発明は、次の構成からなる。

【0007】1. 水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有し、還元性化合物の酸化電位が水溶性金属化合物の還元電位よりも卑（低電位）であるように調製したアルカリ性水溶液を、フォトリソスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板と接触させて、該水溶液から該基板上に金属薄膜を沈着させたのち、該レジストパターンを剥離して、微細な金属薄膜パターンを形成することを特徴とする金属画像の形成方法。

【0008】2. 水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有し、還元性化合物の酸化電位が+100～-700mV（SCE）であるように調製したアルカリ性水溶液を、フォトリソスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板と接触させて、該水溶液から該基板上に金属薄膜を沈着させたのち、該レジストパターンを剥離して、微細な金属薄膜パターンを形成することを特徴とする上記1に記載の金属画像の形成方法。

【0009】3. 還元性化合物の酸化電位が水溶性金属化合物の還元電位より少なくとも20mV以上卑であることを特徴とする上記1又は2に記載の金属画像の形成方法。

【0010】4. 水溶性金属化合物を構成する金属元素のイオン化傾向がクロミウム元素よりも後順位（貴）にあることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0011】5. 水溶性金属化合物を構成する金属元素が銀、銅、ニッケル、亜鉛、パラジウム、金、白金、モリブデン、タングステン、チタン、コバルト及びクロミウムの中から選択された少なくとも1種であることを

特徴とする上記1～4のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0012】6. 水溶性金属化合物に対する全安定度定数が少なくとも 10^3 以上である錯形成剤が水溶性金属化合物に対して少なくとも等モル存在する系で該基板上に金属薄膜を沈着させることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0013】7. 水溶性金属化合物が金、銀、ニッケル、クロミウム及び銅化合物並びにそれらの混合物から選ばれる化合物であって、含窒素有機化合物、含イオウ有機化合物、含酸素有機化合物の中から選択された少なくとも1種の錯形成剤が該水溶性金属化合物に対して少なくとも等モル存在する系で該基板上に金属薄膜を沈着させることを特徴とする上記1～6のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0014】8. 水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有するアルカリ性水溶液を、フォトレジスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板上に塗布することによって、該基板上に金属薄膜パターンを形成することを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0015】9. フォトレジスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板を、水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有するアルカリ性水溶液中に浸漬することによって、該基板上に金属薄膜パターンを形成することを特徴とする上記1～7のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0016】10. 錯形成化合物がハライド、チオシアン酸、シアナイド、アルカノールアミン、脂肪族アミン、環式アミン、アミノ酸、アンモニア、チオ尿素、チオ硫酸塩の各化合物群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする上記1～9のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0017】11. 基板がガラス基板、シリコンウエファー又はプラスチック基板であることを特徴とする上記1～10のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0018】12. 基板が酸性クロム酸又は酸性りん酸水溶液で予めエッチング処理が施してあるプラスチック基板であることを特徴とする上記1～11のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0019】13. 基板が塩化錫水溶液と、銀、金、パラジウム、白金、イリジウム、ロジウムから選ばれる貴金属元素の水溶性化合物の水溶液によって予め処理が施してあるプラスチック基板であることを特徴とする上記1～12のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0020】14. 基板上の微細レジストパターンが、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物の混合系からなるポジ型フォトレジスト材料、放射の作用によって酸を発生する光酸発生剤、酸により分解して溶解度が変化する酸分解性樹脂からなる化学増幅型フォトレジ

スト材料、放射の作用によって酸を発生する光酸発生剤、酸により分解する溶解阻止化合物、アルカリ可溶性樹脂からなる化学増幅型フォトレジスト材料から選ばれたフォトレジスト材料によって形成されたものであることを特徴とする上記1～13のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0021】15. 還元剤が、糖類及び炭水化物、アルデヒド類、あるいはハロゲン化銀写真感光材料用の現像主薬の各化合物群のいずれかから選ばれた化合物であることを特徴とする上記1～14のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0022】16. 水溶性金属化合物が金化合物、銀化合物又は銅化合物であり、還元剤が糖類及び炭水化物から選ばれた化合物であって、かつそれらを含む水溶液のpHが12以上であることを特徴とする上記1～15のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0023】17. 水溶性金属化合物が金化合物、銀化合物又は銅化合物であり、還元剤がハロゲン化銀感光材料用の現像主薬であって、かつそれらを含むアルカリ性水溶液のpHが7以上であることを特徴とする上記1～16のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0024】18. 水溶性金属化合物と還元剤を含むアルカリ性水溶液が、さらに界面活性剤を含むことを特徴とする上記1～17のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0025】19. 水溶性金属化合物と還元剤を含むアルカリ性水溶液が、水溶性高分子化合物を含むことを特徴とする上記1～18のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0026】20. 水溶性金属化合物と還元剤を含むアルカリ性水溶液の温度が室温から90°Cであることを特徴とする上記1～19のいずれかに記載の金属画像の形成方法。

【0027】21. 上記1～20のいずれかに記載の金属画像の形成方法によって作製されたことを特徴とするマイクロ電気回路。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の技術思想を端的に述べると、フォトレジストなどによって回路パターンのレジストを作製しておき、レジストで被覆されていない部分には水溶液から自然に金属を沈析させることが複雑な装置が不要で安価であり、かつレジストパターンに忠実な金属パターンを形成させ得るという考えに基づいている。金属の沈析手段は、無電解メッキで代表される固・液系や銀鏡反応で代表される液・液系からの金属の自発的沈析が選ばれる。つまり、室温から90°C程度の容易に実現できる条件下で自由エネルギーが放出される自然な金属イオンの酸化還元過程を選ぶ。これによって金属の沈析が無理なく進行して、それが金属回路パターンの高精度化につながることが判明した。

【0029】以下にこのような技術思想を具現した本発明の詳細を述べる、本発明の対象となる水溶性金属化合物は、金属パターンとして使用できる金属ならいずれでもよい。つまり後に述べるように、希望する金属を沈析させる条件は還元剤とpHの選定によって調節できるので、導電性回路として実用性のある金属の化合物ならいずれでも本発明の対象となる。はじめに本発明の方法によって金属パターンを形成させる基本条件について説明する。

【0030】上記の自然な沈析によって金属パターンが形成される条件は、水溶性金属化合物と還元剤とを含有する水溶液であって、還元剤の酸化電位が水溶性金属化合物の還元電位よりも早（低電位）であることである。この場合の酸化電位あるいは還元電位は、サイクリックボルタンメトリーによって水溶性金属化合物及び還元剤の酸化及び還元方向に反復走査したときの酸化波あるいは還元波から求められる。酸化電位は、酸化波の極大電流に相当する電位であり、還元電位は還元波の極大電流に対応する電位である。サイクリックボルタンメトリー及びそれを用いる酸化電位及び還元電位の測定方法に関しては、この分野の適切な叢書、例えば逢坂哲弥、小山昇、大坂武男共著「電気化学法・基礎マニュアル（第3版）」講談社1990年刊行、電気化学協会編「新編電気化学測定法」1988年刊行に記されている。

【0031】還元剤の酸化電位が金属化合物の還元電位よりも低ければ金属のパターン状の沈析が起こるが、実用的に好ましい速度でパターンを形成させるには、酸化電位と還元電位の差が20mV以上あるように還元剤を選定するか、あるいはその上でpHなどの条件を調節するのがよい。酸化と還元の両電位の差が大きくなると、非画像部（つまり非パターン部）にも金属沈析が生じたり、水溶液自身が速やかに劣化する。したがって実用できる範囲は0から1.5Vであり、好ましくは20mV～1.0Vである。より好ましくは20～500mVである。

【0032】次に本発明に適用できる金属酸化物に付いて説明する。多数の還元性化合物の中から還元剤を選定すること、あるいは選定した上でその酸化電位を整えることは比較的容易であるので、金属化合物の選定には、上記したような金属パターンの実用目的に照らして適切な任意の金属の金属化合物を用いることが可能である。実用価値があつて本発明の適用対象として好都合な金属は、電気抵抗が少なく、かつ腐食しにくい安定な金属であり、したがって本発明に好ましく適用できる水溶性金属化合物を構成する金属元素は、そのイオン化傾向がクロミウム元素よりも低い、つまり貴であるものである。これらの金属元素にはクロミウム、コバルト、ニッケル、錫、チタン、鉛、鉄(III)、銅、モリブデン、タングステン、ロジウム、イリジウム、パラジウム、水銀、銀、白金、金である。

【0033】その中でも特に好ましい金属化合物を構成する金属元素は、銀、銅、ニッケル、鉛、パラジウム、金、白金、タングステン、チタン、コバルト、クロミウムであり、より好ましいのは、電気抵抗の低さ、酸化に対する安定性、微細な金属回路を形成する際の強靱性や柔軟性などの実用上の必要特性をすべて満たしている金、銀及び銅である。

【0034】次に水溶性金属化合物と組み合わせられる還元剤について説明する。前記したように還元剤の条件は、当該水溶液の系における組み合わせられる金属化合物の還元電位よりも還元剤の酸化電位が早であることであるが、その実質的な意味は、金属化合物の還元波の極大電位よりも還元性化合物の酸化波の極大電位が負側（卑側）であることである。より好ましくは、金属化合物の還元電位は還元性化合物の酸化電位より少なくとも20mV以上貴であることがよい。

【0035】沈析速度なども考慮したより実質的な目安としては、酸化波の極大電位が+100～700mV（SCE）であるような還元性化合物が好ましい。多くの酸化・還元反応には、水素イオン（又は水酸イオン）が関与しているので、還元性化合物のサイクリックボルタンメトリーにおける酸化波の極大電位は、pHによって大きく異なる。したがってpHの調節によって沈析可能な条件や適切な沈析速度を選択でき、その範囲は金属化合物が上記した金、銀又は銅化合物であるなら、還元剤の適切な極大酸化電位はその水溶液の系において+100～700mV（SCE）である。アルカリ性水溶液の系でこの電位範囲に入る好ましい還元剤について、以下にさらに詳細に説明する。

【0036】還元剤の具体例を挙げる。

（1）糖類及び炭水化物

糖類やそれが重合した形の澱粉を始めとする炭水化物は、本発明には好適な還元剤である。本来その還元性は弱と考えられているが、アルカリ性の環境ではその還元性は貴金属塩や重金属塩を十分に還元する。しかも高濃度に存在させることができ還元反応が均一に進行するので微細なパターンでも精度よく形成指せることが可能である。好ましい具体的化合物としては下記のものが挙げられる。より好ましくはデキストリン類である。

【0037】本発明の単糖類の具体的例示化合物を次に示す。単糖類としては、以下のものが挙げられる。すなわち、グリセルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン（二量体を含む）、エリトース、トレース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、キシロース、リブロース、デオキシ-D-リボース、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、キノボース、ジギタロース、ジギトキソース、シマロース、ソルボース、タガトース、フコース、2-デオキシ-D-グルコース、ブシコース、フルクトース、ラムノース、D-グルコサ

ミン、D-ガラクトサミン、D-マンノサミン、D-グリセロ-D-ガラクトヘプトース、D-グリセロ-D/Lマンノヘプトース、D-グリセロ-D-グルヘプトース、D-グリセロ-D-イドヘプトース、D-グリセロ-L-グルコヘプトース、D-グリセロ-L-タロヘプトース、アルトロヘプトロース、マンノヘプトロース、アルトロ-3-ヘプトロース、グルクロン酸、N-アセチル-D-グルコサミン、グリセリン、トレイト、エリトレット、アラビット、アドニット、キシリット、ソルビット、マンニット、イジット、タリット、ズルシット、アロズルシットなど。

【0038】これら例示化合物のうち好ましく用いられるのはキシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、ソルボース、D-グリセロ-D/Lマンノヘプトース、グリセリン、ソルビット、マンニットなどである。

【0039】本発明の多糖類の具体的例示化合物を次に示す。麦芽糖、セルビオース、トレハロース、ゲンチオビオース、イソマルトース、乳糖、ラフィノース、ゲンチアノース、スタキオース、キシラン、アラバン、グリコーゲン、デキストラン、イヌリン、レバン、ガラクトン、アガロース、アミロース、スクロース、アガロピオース、 α -デキストリン、 β -デキストリン、 γ -デキストリン、 δ -デキストリン、 ϵ -デキストリン、可溶性デンプン、薄手ノリデンプンなど。また、多糖類の誘導体としては、メチルセルロース、ジメチルセルロース、トリメチルセルロース、エチルセルロース、ジエチルセルロース、トリエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースなどが用いることができる。

【0040】これら例示化合物の中で好ましく用いられるものは、麦芽糖、乳糖、デキストラン、イヌリン、アミロース、スクロース、 α -デキストリン、 β -デキストリン、 γ -デキストリン、可溶性デンプン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースなどが用いることができる。

【0041】本発明において、これら糖類の添加量は、0.1~30重量%。好ましくは0.5~15重量%であり、金属化合物よりも化学量論的に多量であることが望ましい。金属化合物に対して1.0~10当量、好ま

しくは1.01~3当量であることが好都合であるが、金属化合物、錯形成剤の存在などによって最適範囲は異なる。

【0042】糖類は、広く天然に存在しており、市販品を簡単に入手できる。又、種々の誘導体についても還元、酸化あるいは脱水反応などを行うことによって容易に合成できる。

【0043】糖類を還元剤として使用する場合は、水溶液のpHは、8以上が望ましく、より好ましくは10以上、とくに12以上であることが好ましい。その上限はpH値が実質的な意味を持たない領域つまり14以上、あるいは水酸化アルカリの濃度が10%でもよい。

【0044】(2)アルデヒド類

フェーリング溶液の例から考えられるように本発明に用いる還元剤としては、アルデヒドも使用できる。本発明の還元剤として用いることのできるアルデヒド化合物は、具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、などの脂肪族飽和アルデヒド類、グリオキザール、スクシンジアルデヒドなどの脂肪族ジアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒドなどの不飽和アルデヒド、ベンズアルデヒド、サルチルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの芳香族アルデヒド、フルフラールなどの複素環式アルデヒドの他、アルデヒド基やケトン基を有するしょ糖、グルコースなどの単糖類、果糖類、オリゴ糖などの少糖類、や単糖類置換体のデオキシ糖、メチル糖、チオ糖、アミノ糖などが好ましい。

【0045】アルデヒド化合物の好ましい濃度は、水溶液1リットル当たり0.02~5.0モル、好ましくは0.1~2.0モルである。また、アルデヒド類を還元剤として使用する場合もアルカリ性の条件下が好ましく、pH7~14、好ましくは9~12がよい。

【0046】(3)現像主薬

又、その他、写真用現像主薬として知られている、ハイドロキノン、モノクロロハイドロキノンなどのハイドロキノン類、カテコール類、カテコール、ピロカテコールなどのカテコール類、p-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノールなどのp-アミノフェノール類、p-フェニレンジアミン、2-メチル-p-フェニレンジアミン、ジエチル-p-フェニレンジアミンなどのp-フェニレンジアミン類、o-フェニレンジアミン、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類、3-アミノピラゾール類、4-アミノ-ピラゾロン類、5-アミノウラシル類、4,5-ジヒドロキシ-6-アミノピリジン類、アスコルビン酸、エリソルビン酸、レダクトン酸などのレダクトン類、o-またはp-スルホンアミドナフトール類、o-またはp-スルホンアミドフェノール類、2,4-ジスルホンアミドフェノール類、レゾルシン、ジアミノレゾルシンなどのレゾルシン類、2,4-ジスルホンアミドナフトール類、

o-またはp-アシルアミノフェノール類、2-スルホンアミドインダノン類、4-スルホンアミド-5-ピラゾロン類、3-スルホンアミドインドール類、スルホンアミドピラゾロベンズイミダゾール類、スルホンアミドピラゾロベンズトリアゾール類、スルホンアミドケトン類、アリアルヒドラジン、フェニルヒドラジン、ヒドラゾベンゼンなどのヒドラジン類等がある。とりわけレダクトン類が酸化体が悪影響することがなく好ましい。とくに好ましいレダクトンは、アスコルビン酸、エリソルビン酸、グルコレダクトン、レダクトン酸である。現像主薬の好ましい濃度は、水溶液1リットル当たり0.005~1.0モル、好ましくは0.05~0.5モルである。また、現像主薬類を還元剤として使用する場合もアルカリ性の条件下が好ましく、pH7~14、好ましくは9~12がよい。

【0047】次に本発明に好ましく用いられる錯形成化合物について説明する。アルカリ性水溶液の系では、金属化合物の還元沈析は金属水酸化物の形成反応としばしば競争するので、水溶液が不安定になることが多い。したがって本発明においては、水溶性金属化合物のアルカリ性溶液中にその金属イオンに対する錯形成剤を存在させて金属化合物の安定性を増大させるのが適切である。このような錯形成剤は、金属イオンに対する全安定度定数が少なくとも 10^3 以上であることが好ましく、かつその錯形成剤が水溶性金属化合物に対して少なくとも等モル存在する系が選択される。水溶性の金属化合物、とくに金、銀及び銅化合物に対してこのような条件を満たす好ましい錯形成剤は、含窒素有機化合物、含イオウ有機化合物、含酸素有機化合物の中から選択される。とくに適した錯形成剤は、ハライド、チオシアン酸、シアナイド、アルカノールアミン、脂肪族アミン、環式アミン、アミノ酸、アンモニア、チオ尿素、チオ硫酸塩の各化合物群から選択される。その具体例を以下に示すが、本発明に適用される錯形成剤は、これらに限定されない。

【0048】塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、シアナイドイオン、チオシアネートイオン、亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、チオ尿素、脂肪族1級アミン（直鎖又は分岐したドデシルアミン、ヘキシルアミン、ノニルアミン、ペンタデシルアミンなど）、環状アミン（ピリジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピコリン、ピペラジン、ピロール、ピペリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、イソチアゾール、キノリン、イソキノリンなど）、アルカノールアミン（ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなど）ホリアミン（トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジエチレントリアミン、エチレンジアミンなど）、アミノ酸（アラニン、アルギニン、ヒスチジン、システイン、メチオニン、グル

タミンなど）、チオール（チオグリコールなど）、チオセミカルバジド、チオウラシルが挙げられる。銀イオンに対する錯形成性化合物に関しては、T.H.James 著「The theory of photographic processes 4th ed. (McMillan 社)」の8~11頁に記載されている。

【0049】上記の金属イオンの錯形成剤の中で特に好ましいものは、塩素イオン、臭素イオン、シアナイドイオン、チオシアネートイオン、チオ硫酸イオン、などの各イオンのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、チオ尿素、アンモニア、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、エチレンジアミンなどの各塩基そのものあるいは塩化物、硫酸塩、塩酸塩などである。

【0050】水溶性金属化合物の水溶液、還元剤のアルカリ水溶液、あるいは両者が混合した組成の金属沈析用処理液とも呼ぶアルカリ水溶液には、適当なpHとするためのアルカリ剤及び必要に応じてそのpHを安定に維持するためのpH緩衝剤が添加される。アルカリ剤あるいは緩衝剤としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N、N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0以上の高pH領域での緩衝能に優れている。

【0051】これらのアルカリ剤及び緩衝剤の具体例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。アルカリ剤及び緩衝剤の量は、併用している場合は合計して0.02~5.0モル/リットル、特に0.1モル/リットル~2.0モル/リットルであるように含ませる。

【0052】水溶性金属化合物と還元剤を含み、さらに好ましくは金属に対する錯形成剤をも含んでいるアルカリ性水溶液には、さらに金属の沈析を均一かつ円滑に進め、形成される金属パターンの精度を向上させるために

界面活性剤を添加することができる。界面活性剤類は、水溶液と基板材料との接触角を低下させるものであれば、ノニオン系及びアニオン系（いずれも両性を含む）、あるいはカチオン系のいずれの界面活性剤でもよいが、とくにノニオン系とアニオン系の界面活性剤が好ましい。ノニオン系の好ましい界面活性剤は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、さらにポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマーの末端のヒドロキシル基に炭素数5～24の脂肪族基がエーテル結合した複合ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、同じくアルキル置換アリール基がエーテル結合した複合ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等が挙げられる。

【0053】アニオン系界面活性剤には、アルキルスルホン酸類、アリールスルホン酸類、脂肪族カルボン酸類、芳香族カルボン酸類、アルキルナフタレンスルホン酸類、ナフタレンスルホン酸又はアルキルナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合型のもの、炭素数9～26の脂肪族カルボン酸類、炭素数9～26の脂肪族スルホン酸類、アルキルベンゼンスルホン酸類、ラウロイルポリオキシエチレン硫酸、ステアロイルポリオキシエチレン硫酸、セチルオキシポリオキシエチレンスルホン酸、オレイロイルポリオキシエチレンホスホン酸等のポリオキシエチレン含有硫酸やポリオキシエチレン含有りん酸類などが挙げられる。これらの界面活性剤の添加量は、水溶性アルカリ性水溶液1リットル当たり、通常、0.1～10g、好ましくは0.5～5gである。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0054】本発明のアルカリ性水溶液には、水溶性金属化合物と還元剤と、さらに好ましくは金属に対する錯形成剤をも含んだ上に、液中で自発還元した懸濁金属析出物を均一分散させて粗大化しないように保つために、水溶性高分子を添加することができる。水溶性高分子化

合物は、水溶液に溶けてある程度の粘度増加があり、保護コロイド作用を持ち、しかも水溶液の酸化・還元性に影響する酸化性又は還元性の置換基を有しない高分子化合物であれば、通常用いることができる。粘度に関しては、粘性率が0.05～50cp（cpはセンチポアズ）、好ましくは0.1～20cpとなるような添加量が好ましい。レジストパターン付き基板を水溶性金属化合物と還元剤を含むアルカリ性水溶液に接触させて金属パターンの製作方法は後述するが、基板をアルカリ水溶液に浸漬して行う方式の場合は、比較的低い粘性率の水溶液、例えば5cp以下の水溶液でよく、レジストパターン付き基板上にアルカリ性水溶液を塗布する方式の場合は、1cp以上の粘性率を付与するのがよい。粘性率つまり粘度を求めるには、落球式粘度計、回転粘度計、オストワルド粘度計及びこれらのいずれかと同原理の任意の汎用粘度計から測定範囲の適当なものを選んで使用できる。上記の粘度はとくに断らない限り25℃の測定値である。

【0055】好ましい水溶性高分子化合物は、ゼラチン、ポリビニルアルコール、その部分鹸化ポリマー、ポリビニルピロリドン、その部分鹸化ポリマー、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、それらの水溶性エステルなど。ポリスチレンスルホン酸など。あるいは、アクリル酸、メタクリル酸、それらの水溶性エステル、スチレン、アクリロニトリルなどから得られる共重合物。さらに、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メトキシエチルセルロース、メトキシエチルセルロースなどの水溶性セルロース誘導体。これらの水溶性高分子化合物の添加量は、上記の粘度になるように適当に選択される。多くの場合、アルカリ性水溶液1リットル当たり、通常、1～20gである。これらの高分子化合物は、単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0056】次に金属パターンを形成する方法について付け加える。前記した水溶性金属化合物と還元剤とを含有するアルカリ性水溶液（金属沈析用処理液と呼ぶこともある）を、フォトレジスト材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板上に塗布してもよく、あるいはフォトレジスト材料の微細なレジストパターンが施された基板をアルカリ性水溶液中に浸漬してもよい。また、塗布を行う場合には、水溶性金属化合物を含む水溶液と還元剤とを含有するアルカリ性水溶液とを混合することなく別々に重層塗布して基板上で混合されて沈析が起こるようにしてもよい。とくに金属沈析用処理液の還元性が強く処理液の寿命が短い場合にはこのような重層塗布方法が好都合である。金属をパターン状に沈析させる際の温度は室温から90℃の範囲のそれぞれの酸化・還元系の適した温度で行われる。ま

た、処理時間もそれに応じて適当な時間が選ばれる。通常数秒以上で10分以内に金属パターンで形成が行われるような反応条件が選択される。処理時間が短すぎるのは、金属沈析液の活性が強すぎることを示しており、このような場合には非パターン部分にも金属が沈析したり、金属沈析液の中で金属微粒子が析出したりする。また、沈析時間が長すぎるのは非生産的である。金属沈析液の活性は、水溶性金属化合物、錯形成化合物、還元剤のそれぞれの濃度や溶液のpHを調節することによって沈析速度を調節できる。金属パターンの形成の後、レジストのパターンを剥離液で剥離して、微細な金属薄膜パターンを完成させる。

【0057】支持体は、ガラス基板、シリコンウエファー、プラスチック基板が用いられる。ガラス基板は、通常のソーダガラスのほか、目的に応じて各種の光学ガラス、耐熱ガラスなど既知のガラスを用いることができる。プラスチック基板の材料は、ポリオレフィン類（例ポリエチレン、ポリプロピレン）ポリハロゲン化ビニル類（例ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン）、セルロース誘導体（例セルロースアセテート、ニトロセルロース、セロハン）ポリアミド類、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド類、ポリエステル類などのプラスチック支持体を使用できる。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなども使用できる。プラスチック基板を使用する場合、とくにポリオレフィン樹脂やABS樹脂を基板に用いる場合は、組み合わせる水溶性金属化合物と還元剤によっては、金属パターンの還元析出が円滑に進行しなかったり、基板上に沈析しにくいことがあるが、そのような場合には、基板をエッチング処理したり、活性化処理を施したり、あるいはその両方を行う。

【0058】エッチング処理は、リン酸・硫酸混合液やクロム硫酸液を60～70℃で10～30分処理することによって行う。好ましいリン酸・硫酸混合液は、リン酸4～8規定、硫酸6～18規定の強酸溶液である。また、好ましいクロム・硫酸混合液は、酸化クロム200～500gを2～6規定の硫酸に溶解して作る。エッチングによってプラスチック基板の表面は粗面化される。

【0059】活性化処理は、沈析核をプラスチック基板表面に付着させておく処理であり、好ましい沈析核はパラジウム、白金、イリジウム又はロジウムの金属微粒子である。パラジウム核を付与する場合は、プラスチック基板を0.01～0.1モル塩酸水溶液1リットル当たり0.2～0.5モルの塩化錫を溶解して得た塩化錫溶液に室温で1～10分処理したのち、0.01～0.1モル塩酸水溶液1リットル当たり0.1～0.5gの塩化パラジウムを溶解して得た塩化パラジウム溶液に室温で1～3分処理する。塩化パラジウムの代わりに塩化パラジウムカリウムなどのパラジウム錯塩を用いてもよ

い。白金、イリジウム又はロジウムの金属微粒子を沈析核として付与する場合も同様にそれぞれの金属化合物の酸性水溶液で処理する。好ましい活性化処理は、エッチング処理を予め施してあるプラスチック基板に続けて行うことである。また、その場合に塩化パラジウム（又はその錯塩）水溶液を活性化処理に用いるのが特に好ましい。以上に述べた本発明の方法によって得られた金属パターンは、微細であっても均一な沈析金属薄膜で構成され、局部的な欠陥が少なく、集積回路などのマイクロ電気回路として好適である。

【0060】本発明においては、金属パターン回路を形成させるのにレジストパターンを作ってそれを用いて金属をパターン状に沈析させるのが好ましい。レジスト作成用の感光性組成物は、公知の任意のレジスト用組成物を使用できる。とりわけ、ノボラック樹脂とジアゾナフトキノンを組み合わせたポジ型フォトリソ材料及び化学増幅型フォトリソ材料が好ましく用いられる。化学増幅型フォトリソ組成物は、光や紫外線などの放射の作用により酸を発生する光酸発生剤と酸により分解してアルカリ可溶性となる樹脂が組み合わされた2成分系レジスト組成物と、放射の作用により酸を発生する光酸発生剤と酸により分解する溶解阻止剤とアルカリ可溶性樹脂が組み合わされた3成分系レジスト組成物があるが、それらをさらに適宜組み合わせるフォトリソの性質を目的に応じてさらに調節した組成物、たとえば2.5成分系などがある。また、その外に塩基性添加物、界面活性剤、色素類、低分子化合物などを添加してレジストの性能を向上させている。これらの詳細は、山岡亜夫監修「レジストハンドブック」（（株）リアライズ社刊行、1996年）に記されている。以下に本発明の金属パターン作成に適したレジスト組成物の構成成分を記す。

【0061】（1）アルカリ可溶性樹脂

本発明に係わるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトンーピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物（例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-（1-メトキシ）エチル化物、O-（1-エトキシ）エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-（t-ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくはO-アシル化物（例えば、5～30モル%のo-アセチル化物、O-（t-ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレンーヒドロキシスチレン共重合体、カルボ

キシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び α -ポリヒドロキシスチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 O -アルキル化、もしくは O -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。

【0063】ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂である。好ましいノボラック樹脂としては、例えばフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 m -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 p -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 o -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 o -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 o -クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、 m - p -混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール (m -, p -, o -または m -/ p -, m -/ o -, o -/ p -混合のいずれでもよい) の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂などが挙げられる。所定のモノマーとしては、フェノール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、 o -クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、 m -エチルフェノール、 p -エチルフェノール、 o -エチルフェノール、 p - t -ブチルフェノール、 p - o -ブチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、 p -メトキシフェノール、 m -メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、 m -エトキシフェノール、 p -エトキシフェノール、 m -プロポキシフェノール、 p -プロポキシフェノール、 m -ブトキシフェノール、 p -ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、 m -クロロフェノール、 p -クロロフェノール、 o -クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0064】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、 o -ヒドロキシベンズアルデヒド、 m -ヒドロキシベンズアルデヒド、 p -ヒド

ロキシベンズアルデヒド、 o -クロロベンズアルデヒド、 m -クロロベンズアルデヒド、 p -クロロベンズアルデヒド、 o -ニトロベンズアルデヒド、 m -ニトロベンズアルデヒド、 p -ニトロベンズアルデヒド、 o -メチルベンズアルデヒド、 m -メチルベンズアルデヒド、 p -メチルベンズアルデヒド、 p -エチルベンズアルデヒド、 p - n -ブチルベンズアルデヒド、フルフール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0065】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~20000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が800~200,000で、数平均分子量が400~60,000のものが好ましい。また、これらのノボラック樹脂は、1種類のみで使用しても良いし、あるいは2種類以上を組み合わせて使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として、0~70重量%、好ましくは0~30重量%である。

【0066】(2) 光酸発生剤

光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0067】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307

(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gillet et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975)、M.Rudin et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985)、E.Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8)、G.Berner et al, J. Rad. Curing, 13(4)、W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H.Adachi et al, Po-

lymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0068】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0069】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0070】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものは、以下の化合物群である。

(a) トリハロメチル基が置換したオキサゾール誘導体またはS-トリアジン誘導体。

【0071】(b) 2～3個のアリール基と結合したヨードニウム塩又はスルホニウム塩。このオニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A.L.Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J.V.Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0072】(c) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0073】(3) 酸分解性溶解阻止化合物

本発明に係わるレジスト組成物に用いる酸分解性溶解阻止化合物は、公知の化合物である。好ましい酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なく

とも8個經由する化合物である。酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、一つのベンゼン環上に1個以上の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物で、その分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0074】酸により分解しうる基として、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアシルエーテル基、第3級のアシルエステル基、第3級のアシルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アシルエステル基、第3級アシルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0075】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0076】(4) 染料

本発明に係わるレジスト組成物には、必要に応じて染料が添加される。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ビクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)など、あるいは特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。これらの染料は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。尚、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。

【0077】(5) 界面活性剤

また、本発明にかかわるレジスト組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0078】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型等が挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスチアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスチアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤

【0079】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。また、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。

【0080】(6) 可塑剤

本発明にかかわるレジスト組成物中には必要に応じて、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオ

リグマーおよびポリマー等が用いられる。これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類等を添加しても良い。

【0081】(7)有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0082】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。光酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、

(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比) = 2.5~30.0である。

【0083】(8)有機溶剤

本発明にかかわるレジスト組成物中には必要に応じ、上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。

【0084】また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることがで

きる。

【0085】基板上に塗布された上記の構成のレジスト組成物は、パターンの焼き付けが行われた後、必要に応じて加熱処理を行った後、本発明の画像記録材料はアルカリ性水溶液にて現像される。本発明の画像記録材料の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO₂とアルカリ金属酸化物M₂Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0086】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

実施例-1

(レジストパターン試料の作製) ガラス基板上に、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型レジスト用感光性組成物〔商品名：FH2406(富士フイルムオーリン(株)製)〕を厚み3μmになるようにスピン塗布機にて塗布して感光層を設けた。次いでこの感光層付き試料にパターンを焼き付け露光し、現像を行った。露光は、10μmのラインとスペースのパターンをもつガラス基板製のマスクを通してCANON PLA 501 コンタクトアライナーによりプロキシミティ露光を行い、現像は苛性ソーダの0.5%溶液に60秒間浸せきすることにより行った。このようにして、基板上にレジストパターンが形成されたレジストパターン試料P-1を作製した。

【0087】(金属パターンの形成) レジストパターン

試料P-1の上に、硝酸銀水溶液（1モル）に水酸化アンモニウム（24モル）とグルコース1モルを加えた溶液を塗布した後、85℃5分間加温した後、水洗した。その後、レジスト剥離液〔商品名：MS2001（富士フイルムオーリン（株）製）〕でレジストを剥離した後、水洗乾燥した。ガラス基板には、ラインとスペースが約10 μ で、厚み約2.9 μ の銀鏡（金属銀の細線パターン）が沈積しているのが、観測された。この銀のパターンの電気抵抗をシート抵抗測定器で測定したところ、抵抗値の値はバルク銀の抵抗値と同じであった。この抵抗値は、市販（ノリタケ製）の銀ペーストで印刷、焼成した同様のパターンの抵抗値の1/10程度である。ここで、バルク銀の抵抗値とは厚みが少なくとも0.1ミリ以上で幅も5ミリ以上の金属銀板シート上にシート抵抗器端子を置いたときに示す抵抗値である。

【0088】実施例-2

実施例-1で作製したレジストパターンP-1を使用して、下記の銀・アンモニア錯塩水溶液（a-1）と各種還元剤のアルカリ水溶液（b-1～b-12）を調製しておき、金属パターン作製の前に混合して金属沈析用処理液1～12を調製した。

銀・アンモニア錯塩水溶液（a-1）

硝酸銀0.1モルを水800ミリリットルに溶解し、硝酸アンモニウム1モルを加え、さらに28%アンモニア

水でpH11とした後、水を加えて1リットルとした。還元剤水溶液（b-1～b-12）

表1に記載の各還元剤について、それぞれ還元剤0.25グラム当量（糖類及びでんぷんは50g）と水酸化ナトリウム60g（還元剤が酸の場合はさらに酸と等量分を追加）をそれぞれ水800ミリリットルに溶解したのち、水を加えて1リットルとし、還元剤水溶液（b-1～b-12）を調製した。

【0089】銀・アンモニア錯塩水溶液（a-1）に還元剤水溶液（b-1～b-12）のそれぞれを等量混合して得た金属沈析用処理液I-1～I-12に、実施例1で得たレジストパターンP-1を60℃で4分間浸漬したのち、水洗した。レジスト剥離液〔商品名：MS2001（富士フイルムオーリン（株）製）〕でレジストを剥離した後、さらに水洗して乾燥した。ガラス基板には、ラインとスペースが約10 μ で、厚みはb-1～b-12によって約2～10 μ の間で異なるが、均一厚み（標準偏差2～8%）の銀鏡（金属銀の細線パターン）が沈積した金属パターンが得られた。この銀のパターンの電気抵抗を測定したところ、いずれも市販（ノリタケ製）の銀ペーストで印刷、焼成した同様のパターンの抵抗値よりも十分に低かった。

【0090】

【表1】

（表1）

金属沈析浴	還元剤水溶液	還元剤	銀膜厚み	シート抵抗
I-1	b-1	でんぷん	2 μ	バルク銀と同じ
I-2	b-2	フラクトース	3	"
I-3	b-3	ガラクトース	4	"
I-4	b-4	デキストリン	4	"
I-5	b-5	グルタルアルデヒド	4	"
I-6	b-6	ホルムアルデヒド	5	"
I-7	b-7	1-アスコルビン酸	3	"
I-8	b-8	レダクトン酸	4	"
I-9	b-9	5-アミノウラシル	4	"
I-10	b-10	テトラエチレンペンタアミン	4	"

【0091】実施例-3

実施例-1で作製したレジストパターンP-1を使用して、下記の硝酸銀・錯塩水溶液（a-2～a-12）を調製し、一方還元剤のアルカリ水溶液としてはb-1を調製しておき、金属パターン作製の前にそれぞれ混合して金属沈析用処理液II-1～II-12を調製した。

硝酸銀・錯塩水溶液（a-2～a-12）

硝酸銀0.1モルを水800ミリリットルに溶解し、錯塩化合物1モルを加え、さらに水酸化ナトリウムでpH11とした後、水を加えて1リットルとした。

【0092】銀・錯塩水溶液（a-2～a-12）に還

元剤水溶液（b-1）のそれぞれを等量混合して得た金属沈析用処理液II-1～II-12に、実施例1で得たレジストパターンP-1を60℃で2分間浸漬したのち、水洗した。レジスト剥離液〔商品名：MS2001（富士フイルムオーリン（株）製）〕でレジストを剥離した後、さらに水洗して乾燥した。ガラス基板には、ラインとスペースが約10 μ で、厚みはb-1～b-12によって約2～10 μ の間で異なるが、均一厚み（標準偏差2～8%）の銀鏡（金属銀の細線パターン）が沈積した金属パターンが得られた。この銀のパターンの電気抵抗を測定したところ、いずれも市販（ノリタケ製）

の銀ペーストで印刷、焼成した同様のパターン抵抗値
 経りも十分に低かった。

【0093】

【表2】

(表2)

金属沈析浴	錯形成化合物	添加量*	銀膜 厚み	シート抵抗値
II-2	チオ尿素	2	4 μ	バルク銀と同じ
II-3	エチレンチオ尿素	2	4	〃
II-4	3,G-ジチアオクタジオール	5	3	〃
II-5	チオグリコール	5	3	〃
II-6	チオ硫酸アンモニウム	10	3	〃
II-7	エチレンジアミン	2	4	〃
II-8	ジエチレントリアミン	2	4	〃

注) * 添加量は硝酸銀に対する官能基の当量数

【0094】実施例-4

実施例-1で作製したレジストパターンP-1を使用して、金属パターンの作成を行った。金属沈析用処理液として、銀・アンモニア錯塩水溶液(a-1)と還元剤のアルカリ水溶液(b-1)を混合し、さらに表3に示すように添加物を加えて金属沈析用処理液III-1~III-11を調製した。これらの金属沈析用処理液を用いて実施例1と同様にレジストパターンP-1を60°Cで2分

間浸漬したのち、水洗を行い、レジストを剥離した後、さらに水洗して乾燥した。ガラス基板には、ラインとスペースが約10 μ の均一厚みを有し、表3に記した特徴のある銀鏡(金属銀の細線パターン)が沈積した金属パターンが得られた。

【0095】

【表3】

(表3)

金属沈析浴	添 加 物	添加量*	銀膜 厚み	特 徴
III-1	—	—	—	—
III-2	ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム	1	3 μ	銀膜厚み 均一化
III-3	ナフタレンスルホン酸 ホルムアルデヒド縮合物 ($n=2\sim5$)	1	3	同上
III-4	ゼラチン (石灰処理)	5	3	沈析液安定化
III-5	カルボキシメチルセルロース (分子量 1.0 万)	2	3	同上
III-6	ヒドロキシメチルセルロース (分子量 1.0 万)	2	3	同上
III-7	ポリビニルアルコール (分子量 6000)	10	3	同上
III-8	ポリビニルピロリドン (分子量 6000)	10	3	同上
III-9	ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	5	3	液が安定で銀 厚み均一化
	ゼラチン	5		
III-10	リン酸・3カリウム 12 水塩	10	3	同上
	ポリビニルアルコール	5		
	ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	5		
III-11	テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド	10	3	同上
	ポリビニルアルコール	10		

注) * 添加量は g/リットル、銀膜厚みの単位はミクロン。

【0096】実施例-5

実施例-1で作製したレジストパターンP-1を使用して、下記以外は実施例-1と同じ操作によって金属パターンを作製した。

銅・アンモニア錯塩水溶液 (c-1)

硫酸銅0.1モルを水800ミリリットルに溶解し、硫酸アンモニウム1モルを加え、さらに28%アンモニア水でpH11とした後、水を加えて1リットルとした。

還元剤水溶液 (d-1)

じゃがいも澱粉50gと水酸化カリウム60gを水800ミリリットルに溶解したのち、水を加えて1リットルとし、還元剤水溶液 (d-1) を調製した。標準偏差値がそれぞれ5%以下の均一な幅と厚みを持った銅パターンが得られた。

【0097】実施例-6

実施例-1で作製したレジストパターンP-1を使用して、下記以外は実施例-1と同じ操作によって金属パターンを作製した。

金・チオシアン酸錯塩水溶液 (e-1)

塩化金酸0.01モルを水80ミリリットルに溶解し、

チオシアン酸カリウム1モルを加え、さらに28%アンモニア水でpH10とした後、水を加えて1リットルとした。還元剤水溶液としては、d-1を使用した。その外は実施例-1と同じ操作によって標準偏差値がそれぞれ5%以下の均一な幅と厚みを持った金パターンが得られた。

【0098】実施例-7

実施例-1で作製したレジストパターンP-1上に下記の銀錯塩水溶液f-1を厚み50 μ mになるようにスピンドル塗布機にて塗布した。次いでその上に下記還元剤水溶液f-2を10cm²当たり5ccの割合で手塗りして室温で10分放置したのち、レジスト剥離液〔商品名：MS2001 (富士フイルムオーリン (株) 製)〕でレジストを剥離した後、水洗乾燥した。ガラス基板には、ラインとスペースが約10 μ mで、標準偏差値がそれぞれ5%以下の均一な幅と厚みを持った金パターンが得られた。

銀錯塩水溶液 f-1

銀錯塩水溶液 a-1 に1リットル当たりヒドロキシメチルセルロース3gとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリ

ウム1gを添加してf-1とした。還元剤水溶液f-2還元剤水溶液b-1に1リットル当たりヒドロキシメチルセルロース3gとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを添加してf-2とした。

【0099】実施例-8

本実施例では、金属パターン画像を形成するのに使用するフォトレジスト層として、化学増幅型フォトレジスト組成物を使用する例を示す。

1. 構成素材の合成例

(1) 光酸発生剤

〔光酸発生剤の合成例-1 (トリフェニルベンゼンドデシルベンゼンスルホネート)〕トリフェニルスルホニウムCl塩の45%水溶液19.9g (0.030モル)をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液にハード型(分岐型)ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g (0.030モル)のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体15.5gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物(I-3すなわちトリフェニルベンゼンドデシルベンゼンスルホネート)であることを確認した。以後この化合物をPAG-Aと記す。

【0100】〔光酸発生剤の合成例-2 (4, 4'-ビス(tert-ブチルフェニル)ヨードニウム・p-トルエンスルフォネート)〕4, 4'-ビス(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムCl塩12.9g (0.030モル)をイオン交換水400mlに溶解した。この溶液にp-トルエンスルホン酸Na塩5.7g (0.030モル)のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、粉体21.7gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物(4, 4'-ビス(tert-ブチルフェニル)ヨードニウム・p-トルエンスルフォネート)であることを確認した。以後この化合物をPAG-Bと記す。

【0101】(2) 樹脂の合成例-1 (P-1)

(a) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)26.5gに2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)を添加してイソプロパノール中、窒素気流下、80℃で8時間重合反応させた。反応液を冷却後メタノール溶液1700ml中に注入して晶析させ、析出物を回収し、メタノール洗浄、減圧乾燥して白色粉末のポリ(p-tert-ブトキシスチレン)23.4gを得た(重量分子量23,000)。

【0102】(b) このポリ(p-tert-ブトキシスチレン)35.3gをイソプロパノールに懸濁させ、濃塩酸50mlを注入して攪拌還流4時間行った。反応液を冷却後、水300ml中に注入して晶析させ、析出物を回収し、水洗し、減圧乾燥して白色粉末のポリ(p-ヒドロキシスチレン)22.1gを得た。

(c) ポリ(p-ヒドロキシスチレン)16.2gとモノクロル酢酸tert-ブチル3.0g及び無水炭酸カリウム2.8gをアセトン200mlに懸濁させ、攪拌還流を2時間行ったのち、反応液を冷却し、不溶解物を回収し、ろ液を水3000ml中に注入して晶析させ、析出物を回収し、水洗し、減圧乾燥して白色粉末のポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル)15.8gを得た。ポリマー中のp-ヒドロキシスチレン単位とp-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル単位の構成比はHNMR測定から約9:1であった。

(d) 上記(c)のポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル)13.2g、イソブチルビニルエーテル3.0gを1, 4-ジオキサン150mlに溶解して、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウムを添加して室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水5000ml中に注入して晶析させ、析出物を回収し、水洗し、減圧乾燥してポリ(p-1-イソブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル)の白色粉末10.8gを得た。ポリマー中のイソブトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びp-ビニルフェノキシ酢酸tert-ブチル単位の構成比はHNMR測定から約24:66:10であった。また、重量平均分子量(GPC法、ポリスチレン標準)は25,000であった。

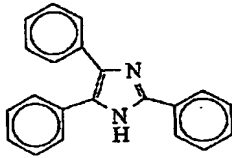
【0103】2. 他の構成素材(添加物)

下記の有機塩基化合物(BASE-A~C)を使用した。

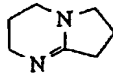
【0104】

【化1】

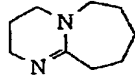
BASE-A



BASE-B



BASE-C



【0105】3. レジスト組成物の調製

(1) レジストの塗設

上記の合成例から選んだ(A)成分樹脂のポリマー、第1の光酸発生剤PAG-A、第2の光酸発生剤PAG-B及び塩基性化合物BASE-A、B、Cを用いて表4に示す組成のフォトリソレジスト組成物の溶液を調整した。各試料溶液を0.2 μ mのフィルターで濾過したのち、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130℃、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚2.0 μ mのレジスト膜を得た。

【0106】

【表4】

(表4)

組成物	ポリマー	光酸発生剤	有機塩基化合物 (PAGの10モル%)
1	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	BASE-A
2	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	BASE-B
3	ポリマー1 (0.15g)	PAG-A (0.008g)	BASE-C
4	ポリマー1 (0.15g)	PAG-B (0.009g)	BASE-B
5	ポリマー1 (0.15g)	PAG-B (0.009g)	BASE-A
6	ポリマー1 (0.15g)	PAG-B (0.009g)	BASE-C

【0107】(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に、ニコン社製NSR-1505EX(248nmKrFエキシマレーザーステツパー(NA=0.42))を用いて露光を行った。露光直後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに富士フイルムオーリン(株)製FHD5現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液)に60秒間浸漬して現像を行い、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにしてシリコンウエハー上に1.0 μ mのL/S(ラインアンドスペース)のレジストパターンを得た。

【0108】得られたレジストパターンに、実施例1と同様に、硝酸銀水溶液(1モル)に水酸化アンモニウム(24モル)とグルコース1モルを加えた溶液を塗布した後、85℃5分間加熱した後、水洗した。その後、レジスト剥離液〔商品名:MS2001(富士フイルムオーリン(株)製)〕でレジストを剥離した後、水洗乾燥した。シリコンウエハー基板には、ラインとスペースが約1 μ mで、厚み約2.5 μ mの銀鏡(金属銀の細線パターン)が沈積しているのが、観測された。

【0109】実施例-9

実施例-1で作製したレジストパターンP-1を使用し

て、下記に記載の銀・アンモニア錯塩水溶液(a-21~a-25)と下記の還元剤のアルカリ水溶液(b-21~b-25)を調製しておき、金属パターン作製の前に混合して金属沈析用処理液1~12を調製した。

銀・アンモニア錯塩水溶液(a-21~a-26)
硝酸銀0.1モルを水800ミリリットルに溶解し、重炭酸ナトリウム10.0gと硝酸アンモニウム1モルを加え、さらに28%アンモニア水でpHを5.5, 7.0, 8.5, 10.0, 11.5及び13.0の6段階に変更してそれぞれ水を加えて1リットルとした。それぞれをa-21~a-26とした。

還元剤水溶液(b-1~b-12)

アスコルビン酸0.25モル、亜硫酸ナトリウム2.0g、重炭酸ナトリウム10.0gを水900ミリリットルに溶解し、28%アンモニア水でpHを5.5, 7.0, 8.5, 10.0, 11.5及び13.0の6段階に変更してそれぞれ水を加えて1リットルとした。それぞれをb-21~b-26とした。

【0110】市販のサイクリックボルタンメトリー装置を使用してa-21~a-26及びb-21~b-26の各水溶液のサイクリックボルタングラムを求めた。それぞれの酸化及び還元の大電流値に相当する電位を表

5に示す。

【0111】

【表5】

(表5)

還元剤溶液	酸化電位	銀錯塩溶液	還元電位	銀膜厚み(μm)
b-21	+25	a-21	-5	0
b-22	-20	a-22	-10	0.8
b-23	-65	a-23	-10	3.0
b-24	-110	a-24	-10	10
b-25	-160	a-25	-20	20
b-26	-205	a-26	-25	40

(注) 電位は、SCE基準のmvで示す

【0112】a-1に対してb-1という具合に同じpHのもの同士を等量混合して得た金属沈析用処理液I-21～I-26に、実施例1で得たレジストパターンP-1を60°Cで5分間浸漬したのち、水洗した。レジスト剥離液〔商品名：MS2001（富士フイルムオーリン（株）製）〕でレジストを剥離した後、さらに水洗して乾燥した。金属沈析用処理液I-21の場合は、銀パターンの沈析は見られなかったが、I-22～I-26では、ガラス基板上にラインとスペースが約10 μ mで、厚みはI-21～26によって約1～40 μ mの間で異なるが、均一厚み（標準偏差2～8%）の銀鏡（金属銀の細線パターン）が沈積した金属パターンが得られた。この結果から、銀の沈析が起こるのには、還元剤の酸化電位が銀錯塩の電位よりも10mv以上低い（卑）であることが必要なことが示された。

【0113】実施例-10

厚さ100ミクロンのポリエチレンテレフタレートシートにマスクパターンを張り合わせたのち、リン酸・硫酸混合液やクロム硫酸液を60～70°Cで10分処理することによってエッチングを行った。リン酸・硫酸混合液は、リン酸6規定、硫酸12規定の強酸溶液である。

【0114】次に、このプラスチック基板を0.02モル塩酸水溶液1リットル当たり0.4モルの塩化錫を溶解して得た塩化錫溶液に室温で5分処理したのち、0.02モル塩酸水溶液1リットル当たり0.4gの塩化パラジウムを溶解して得た塩化パラジウム溶液に室温で3

分処理した。

【0115】続いてこのプラスチック基板を実施例9に示した金属沈析用水溶液I-22に60°Cで5分間浸漬したのち、水洗した。レジスト剥離液〔商品名：MS2001（富士フイルムオーリン（株）製）〕でレジストを剥離した後、さらに水洗して乾燥した。基板上にラインとスペースが約10 μ mで、厚みは約4ミクロンの均一厚み（標準偏差4%）の銀の細線パターンが得られた。この結果を実施例9の金属沈析用水溶液I-22の結果と比較すると、プラスチック基板の場合に、エッチング処理と活性化処理を前処理として施す効果が明らかである。

【0116】

【発明の効果】水溶性金属化合物と還元性化合物とを含有し、還元性化合物の酸化電位が水溶性金属化合物の還元電位よりも卑（低電位）であるように調製したアルカリ性水溶液を、フォトリソ材料を用いて形成させた微細なレジストパターンを表面に有する基板と接触させて、該水溶液から該基板上に金属薄膜を沈着させて、微細な金属薄膜パターンを形成する方法によって簡単な装置で安価で精度の高い高密度電気回路などに適した金属パターンを形成させることができる。この水溶液には、金属化合物に対する錯形成化合物を添加すること、界面活性剤や水溶性高分子化合物を添加することによって水溶液を安定化させ、沈析する金属パターンの精度を高めることができる。